

工學碩士 學位論文

용액 분위기에 따른 용융아연도금 강판의
내식성에 관한 전기화학적 평가

Electrochemical Evaluation for Corrosion Resistance of
Hot-Dip Galvanized Steel according to the Solution
Environment

指導教授 文 慶 萬

2008年 2月

韓國海洋大學校 大學院

材 料 工 學 科 趙 凰 俠

< 목 차 >

목 차.....	i
List of Table.....	iii
List of Figures.....	iv
List of Photograph.....	viii
Abstract.....	ix
1. 서 론.....	1
2. 이론적 배경.....	3
2.1 부식의 이론.....	3
2.1.1 부식의 전기화학적 원리.....	6
2.1.2 양극과 음극의 정의.....	8
2.1.3 부식의 발생.....	9
2.1.4 기전력 계열과 갈바닉 계열.....	11
2.1.5 부식 전지의 종류.....	13
2.1.6 부식의 종류.....	17
2.1.7 전위(Potential).....	22
2.1.8 전위-pH도.....	25
2.1.9 분극(Polarization).....	27
2.1.10 임피던스(Impedance).....	31
2.2 아연 도금 강판의 개요.....	37
2.2.1 용융 아연 도금 강판의 특징.....	37
2.2.2 용융 아연 도금 강판의 종류.....	38

2.2.3 아연도금 강판의 내식성에 대한 이론적 고찰.....	40
3. 연구 결과 및 고찰.....	44
3.1 실험 목적 및 배경.....	44
3.2 실험 방법.....	44
3.3 실험 결과 및 고찰.....	46
3.3.1 해수 용액에서의 내식성 비교 고찰.....	46
3.3.2 1% H ₂ SO ₄ 용액에서의 내식성 비교 고찰.....	57
3.3.3 1% NaOH 용액에서의 내식성 비교 고찰.....	67
4. 결 론.....	79

< List of Table >

Table 2.1	The series of electro motive force for various metals.	12
Table 2.2	The galvanic series of various metals in sea water.	13
Table 2.3	Corrosion potentials of metals in seawater.	19
Table 2.4	Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C.	24
Table 3.1	Chemical Composition of galvanizing bath, galvalume bath and Chromate treatment sloution.	45
Table 3.2	The data of corrosion potential and corrosion current density obtained from polarization curve.	77

< List of Figures >

Fig. 2.1	Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.	4
Fig. 2.2	Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.	6
Fig. 2.3	Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).	7
Fig. 2.4	Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.	11
Fig. 2.5	Schematic diagram of salt concentration cell.	14
Fig. 2.6	Schematic diagram of oxygen concentration cell.	15
Fig. 2.7	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.	16
Fig. 2.8	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.	16
Fig. 2.9	Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.	20
Fig. 2.10	Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.	21
Fig. 2.11	Schematic diagram of crevice corrosion.	22
Fig. 2.12	E-pH diagram of Fe-H₂O (298°K, ion activity: 10⁻⁶ (mol/ℓ)).	25
Fig. 2.13	Polarization curve for Stern Geary's equation.	29
Fig. 2.14	Polarization curve for Tafel's extrapolation method.	30
Fig. 2.15	Vector sum of resistance and capacitor.	33
Fig. 2.16	Representation of the impedance, Z, of a cell on a vector.	34

Fig. 2.17 Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell.	35
Fig. 2.18 Complex impedance plots for a combination of a resistor, R(a), and capacitor, C(b), (c) in series and (d) in parallel.	36
Fig. 2.19 Generation mechanism of Zn protection film.	40
Fig. 2.20 Influence of pH on the corrosion rate of zinc.	42
Fig. 2.21 Influence of pH on the corrosion rate of aluminium.	43
Fig. 3.1 Variation of corrosion potential in sea water solution.	46
Fig. 3.2 Anode and cathode polarization curves in sea water solution.	47
Fig. 3.3 Variation of Cyclic voltammogram of GI in sea water solution.	48
Fig. 3.4 Variation of Cyclic voltammogram of GL in sea water solution.	49
Fig. 3.5 Variation of Cyclic voltammogram of Chro. in sea water solution.	49
Fig. 3.6 1st cyclic voltammogram of GI, GL and Chor. in sea water solution.	50
Fig. 3.7 15th cyclic voltammogram of GI, GL and Chor. in sea water solution.	51
Fig. 3.8 30th cyclic voltammogram of GI, GL and Chor. in sea water solution.	51
Fig. 3.9 Variation of bode plots of GI, GL, and Chro. impedance in sea water solution.	52
Fig. 3.10 Variation of corrosion potential in 1% H₂SO₄ solution.	57
Fig. 3.11 Anode and cathode polarization curves in 1% H₂SO₄ solution.	58

Fig. 3.12 Variation of cyclic voltammogram of GI in 1% H₂SO₄ solution.	59
Fig. 3.13 Variation of cyclic voltammogram of GL in 1% H₂SO₄ solution.	60
Fig. 3.14 Variation of cyclic voltammogram of Chro. in 1% H₂SO₄ solution.	60
Fig. 3.15 1st cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% H₂SO₄ solution.	61
Fig. 3.16 15th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% H₂SO₄ solution.	62
Fig. 3.17 30th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% H₂SO₄ solution.	62
Fig. 3.18 Variation of bode plots of GI, GL and Chor. in 1% H₂SO₄ solution.	63
Fig. 3.19 Variation of corrosion potential in 1% NaOH solution.	67
Fig. 3.20 Anode and cathode polarization curves in 1% NaOH solution.	68
Fig. 3.21 Variation of cyclic voltammogram of GI in 1% NaOH solution.	69
Fig. 3.22 Variation of cyclic voltammogram of GL in 1%NaOH solution.	70
Fig. 3.23 Variation of cyclic voltammogram of Chro. in 1% NaOH solution.	70
Fig. 3.24 1st cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% NaOH solution.	71
Fig. 3.25 15th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% NaOH solution.	72

Fig. 3.26 30th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% NaOH solution.	72
Fig. 3.27 Variation of bode plots of GI, GL and Chor. impedance in 1% NaOH solution.	73
Fig. 3.28 Variation of corrosion current densities between three of materials in various solution.	78

< List of Photograph >

Photo. 3.1	Variation of surface morphology by image microscope after polarization measurement in sea water solution.	54
Photo. 3.2	Variation of surface morphology by SEM after polarization measurement in sea water solution.	56
Photo. 3.3	Variation of surface morphology by image microscope after polarization measurement in 1% H₂SO₄ solution.	65
Photo. 3.4	Variation of surface morphology by SEM after polarization measurement in 1% H₂SO₄ solution.	66
Photo. 3.5	Variation of surface morphology by image microscope after polarization measurement in 1% NaOH solution.	75
Photo. 3.6	Variation of surface morphology by SEM after polarization measurement in 1% NaOH solution.	76

Electrochemical Evaluation for Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized Steel according to the Solution Environment

Hwang-Rae Cho

**Dept. of Material Engineering Graduate School,
Korea Maritime University**

Abstract

Hot-dip galvanizing of iron and steel has been widely used to many kinds of steel structures of various industrial fields. Therefore it is estimated that approximately 40% of the world production of Zinc is consumed in hot-dip galvanizing of iron and steel and the success of zinc can be largely attributed to ease of application, low cost and high corrosion resistance. However more high corrosion resistance than pure zinc coating is needed to some steel structures exposed to severe corrosive environments due to contaminated water, acid rain and industrial water pollution etc. Thus galvalume or chromate treatment having better corrosion resistance than pure zinc coating was developed to use severe environmental condition. Although their corrosion resistance of galvalume, chromate and hot-dip zinc coating was well known, there was little studies which of them have a high corrosion resistance in neutral, acid and alkali solution respectively.

In this study three kinds of materials mentioned above were investigated about

corrosion resistance each other in neutral sea water, acid and alkali solution respectively.

Galvalume and chromate treatment steels showed a good corrosion resistance than hot-dip zinc coating in sea water solution. And chromate treatment in 1% H_2SO_4 solution and 1% NaOH solution also showed a good corrosion resistance compared to both hot-dip zinc coating and galvalume steel. In particular corrosion resistance of galvalume steel was apparently improved in 1% H_2SO_4 solution and sea water solution than hot-dip zinc coating, however its corrosion resistance in 1% NaOH solution was decreased than sea water solution.

1. 서 론

산업 사회의 급격한 발전과 함께 모든 강 구조물은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있어 산업재해의 안전성 측면에서나 경제적인 측면에서 이들 강 구조물의 부식 문제는 중요한 사안이 되고 있다. 이러한 부식 문제의 해결 방법으로는 그 환경 조건이나 대상 용도에 따라 기본적으로 내식성 재료를 사용하거나 도장을 통한 환경 조건 제어, 금속 표면 처리 방법 또는 구성 재료의 적정 방식 설계 구축 그리고 음극 방식 등의 전기 화학적 방식 적용 등으로 크게 구분 할 수 있다. 예를 들면 대기 환경 중에서는 주로 도장, 도금, 테이핑 등의 피복 방식 방법에 의존하고 있으며, 해수 중에는 그 환경 조건에 따라 피복 방식법과 함께 음극 방식을 병용하는 것이 일반적이다^{1)~10)}.

음극 방식법은 피방식체를 음극으로 하여 피방식체의 전위를 낮추어 방식하는 원리로 그 방식법의 종류로는 외부전원법과 희생양극법이 있다. 이들 방식법에는 각각의 장단점이 있으므로 방식 대상물의 환경 여건에 따라서 적절한 방식법을 선택하고 있다. 한편, 이들 중에서 표면 처리법의 일종인 아연 도금 강판은 아연을 도금한 강판 전체를 총칭하는 것으로 그 제조 방법에 따라 용융 아연 도금 강판과 전기 도금 아연 강판으로 대별된다.

용융 아연 도금 강판은 순 아연 도금 강판 이외에 합금화 용융 아연 도금 강판, 갈바륨 강판 및 갈판 등의 용융 아연 알루미늄 합금 도금 강판 등이 있으며 전기 아연 도금 강판은 순 아연 도금 강판 이외에 아연철, 아연-니켈 등 전기 아연 합금 도금 강판이 있다.

용융 아연 도금 강판은 철의 장점인 높은 강도와 인성 및 경제성을 최대한 살릴 수 있을 뿐만 아니라 미관상 및 방식의 용이성 등의 측면에서 많이 이용되고 있다. 특히 고속도로 가드레일, 중앙 분리대, 방음벽, 선박의 각종 구조물, 도로의 이정표 및 신호등 지지파일 등 용융 아연 도금 된 강 구조물의 사용 영역은 광범위 하며 또한 그 수요가 증가하는 추세에 있다.

갈바륨 강판은 아연-알루미늄 합금 도금 강판으로 아연 도금과 알루미늄 도금의 중간적 성질을 가지고 있다. 이 Zn-Al계의 합금 강판은 아연의 희생 방식 작용과 알루미늄의 부동태 작용을 가미한 것으로 용융 아연 도금 강판에 비해 동일

부착량에서 수배의 내식성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그리고 최근에 가혹한 부식 환경 하에서의 사용 빈도가 증가함에 따라 용융 아연 도금 강판의 내식성을 향상시키기 위한 후처리로 크로메이트 처리가 있다. 또한 상기한 강판 등은 사용 환경에 따라 내식성의 차이가 있으므로 경제적인 측면에서 그 특성에 따라 적절한 선택이 필요하다고 사료된다.

본 연구에서는 순 아연 도금 강판, 갈바륨 도금 강판 및 순 아연 도금 강판을 크로메이트 처리를 한 경우 이들 강판이 부식 환경 즉, 산성 용액, 중성 용액, 알칼리 용액에서의 상대적인 부식 특성을 전기화학적인 관점에서 비교 고찰 하였다. 따라서 본 연구 결과는 상기한 도금 강판을 사용한 구조물을 어떤 부식 환경에 사용할 경우 구조물의 내구성을 고려한 경제적인 측면에서 최적의 선택을 유도하는데 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

2. 이론적 배경

2.1 부식의 이론

금속재료는 인위적으로 가공 에너지를 공급하여 만든 재료이기 때문에 금속 구조물의 형태를 유지하고 있으나 열역학적으로 에너지가 원래의 안정한 상태 즉, 금속산화물로 되돌아가려는 성질을 가지고 있다.

그러나 금속이 주위 환경과 반응하여 원래의 안정한 산화물 상태로 회귀하기 위해서는 외부 환경과 반응하여야만 하는데 이때 환경과 금속 간에 다음과 같은 조건이 충족될 때 산화물 즉 부식이 발생한다^{11),12)}.

첫째, 양극과 음극이 존재하여 전지(corrosion cell)를 형성해야 한다.

둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

셋째, 전해질이 존재하여 양극과 음극 사이에서 이온의 이동에 의한 전하의 운송이 있어야 한다.

위 조건들을 그림으로 나타내면 Fig. 2.1과 같다. Fig. 2.1에서 알 수 있듯이 부식이 일어나기 위해서는 상기의 모든 조건이 모두 충족되어야만 한다.

여기서 양극(anode)은 이온화 경향이 커서 전류를 금속에서 용액으로 유출하는 전극을 말하고, 음극(cathode)은 상대적으로 이온화 경향이 작고 안정하여 용액으로부터 금속 표면으로 전류가 유입되는 전극을 말한다.

즉, 양극은 식 (2.1)과 같이 어떤 금속(M)이 용해되는 반응에 의해 그 금속(M)이 이온화되는 전극(산화하는 전극)을 말하며, 음극은 식 (2.2)와 같이 양극으로부터 용해된 이온이나 전해질 내에 있던 양이온이 전자와 반응하여 환원 석출하는 전극을 말한다.



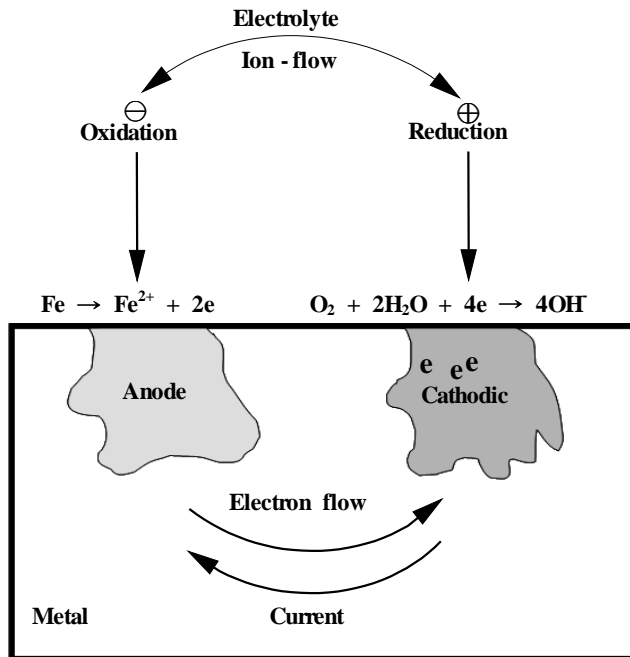


Fig. 2.1 Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.

일례로 해수 중에 침지된 철강의 표면에서 일어나는 부식 현상을 살펴보면 해수 중에는 다량의 이온과 약 8ppm의 산소를 함유하고 있으므로 전해질로서 작용한다. 이때 철강 구조물의 표면에서는 금속 재료의 불균일(동일상이 아닌 2상이 존재)이나 표면 거칠기의 차이, 금속 응력의 불균일, 표면의 오염도 등과 같은 금속학적인 원인으로 전위차가 생기게 되며, 양극(낮은 이온화 에너지 상태, 이온화 경향이 큼)과 음극(상대적으로 이온화 에너지가 높은 곳)으로 나누어지게 된다.

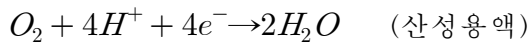
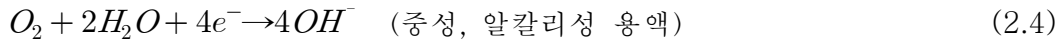
양극에서는 식 (2.3)과 같은 산화반응이 일어난다.



음극에서는 식 (2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존산소의 환원반응이 발생하며 산성용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어 진다.

음극에서는 식 (2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존산소의

환원반응이 발생하며 산성용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어 진다.



이와 같이 해수에 침지된 철강이 부식되는 현상은 양극과 음극의 에너지 차(전위차)가 그 원인이 되며 에너지 차가 줄어드는 안정한 상태로 회귀하기 위하여 위의 두 반응이 계속하여 진행됨으로써 부식이 연속적으로 일어나게 된다. 여기에서 중요한 사실은 산화와 환원반응이 두 극에서 안정한 상태로 진행해 갈 동안 양극반응과 음극반응이 평형에 도달하면 부식이 발생되지 않을 듯이 보이나 양극과 음극의 전위차는 항상 존재하게 되므로 부식은 끊임없이 일어나게 된다.

또한, 종류가 서로 다른 두 종류의 금속, 즉 이종금속간의 접촉이 있을 때는 전위의 차이가 발생하게 되는데 Fig. 2.2와 같이 높은 이온화 에너지 상태(이온화 경향이 작음)의 금속인 구리(Cu)가 음극이 되고, 상대적으로 낮은 에너지 상태(이온화 경향이 큼)의 금속인 철(Fe)이 양극이 되며 전위차로 부식전지가 형성되어 양극에서 부식이 발생하게 된다.

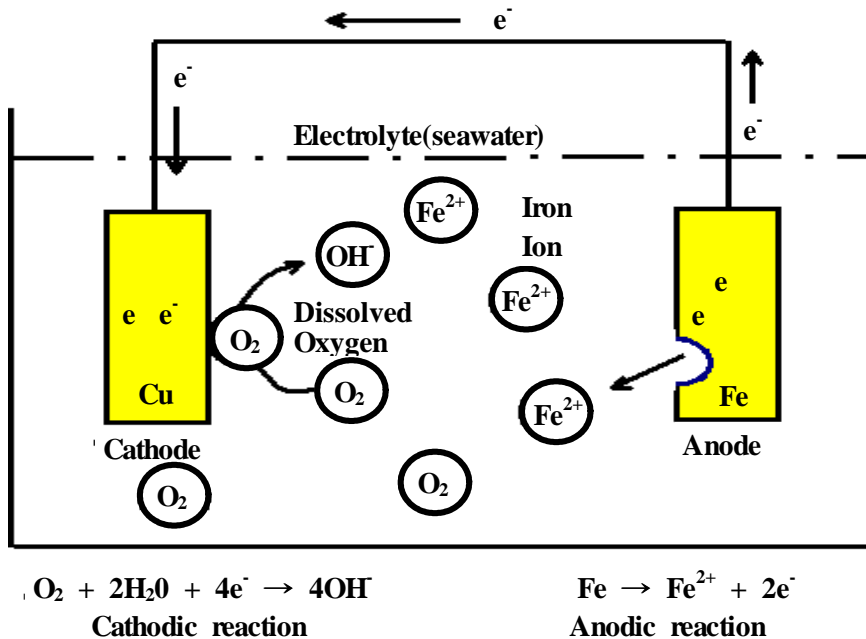


Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.

2.1.1 부식의 전기화학적 원리

부식을 환경과의 상호작용에 의한 금속의 “열화현상” 이라고 정의할 수 있으며, 이러한 상호작용은 전기적 전하(charge)의 이동이 수반되는 전기화학적(electro chemical) 관점에서 이해할 수 있다. 부식을 이와 같이 전기화학적 과정으로 이해하기 시작한 것은 1815년 Wollaston이 제안한 이후부터 인데, 부식의 발생 원인뿐만 아니라 부식방지 방법들을 이해하는데 필수적인 것이다.

부식의 전기화학적 과정을 이해하기 위해 염산용액에서 아연이 부식되는 과정을 예로써 설명하면, 염산용액 속에서 아연은 기포를 발생하면서 녹는 것을 볼 수 있는데, 이때 아연(Zn)은 가용성인 염화아연(ZnCl_2)으로 되고 표면에서는 수소거품이 발생하는 현상이 일어난다.

이것을 화학식으로 표기하면 식 (2.5)와 같다.



그런데 이 반응에서 전하의 전달이 수반되는 전기화학적 과정으로 설명하기 위

해서는 두 개의 반응으로 나누어진다. 다시 말해서 식 (2.5)와 같이 전체적인 화학반응은 식 (2.6), (2.7)과 같이 양극부위에서 발생하는 양극반응(anodic reaction)과 음극부위에서 발생하는 음극반응(cathodic reaction)으로 나누어 생각해 볼 수 있다.



Fig. 2.3에서 보는 바와 같이 양극반응은 금속이 산화(oxidation)되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고, 음극반응은 환원(reduction)반응으로써 양극 반응에서 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연금속 표면에서 동시에 그리고 반드시 같은 속도로 발생하게 된다.

그리고 금속 표면에서 이처럼 양극과 음극이 존재하는 이유는

- ① 조직의 불균일
- ② 성분의 불균일
- ③ 응력의 불균일
- ④ 표면상태의 불균일
- ⑤ 환경의 불균일

등의 원인에 의해서 양극과 음극이 존재하게 된다.

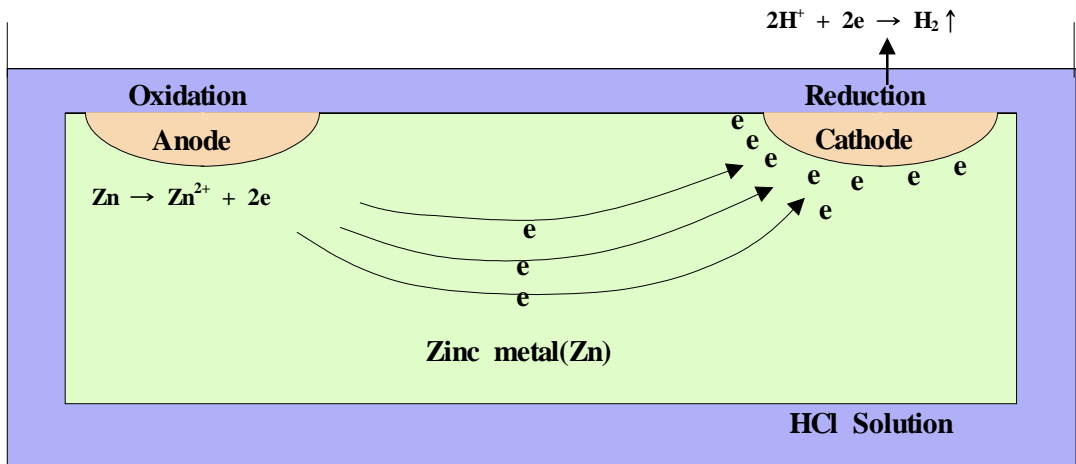
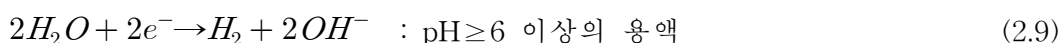
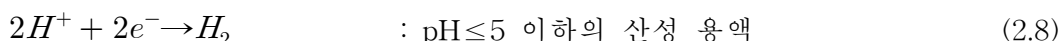


Fig. 2.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).

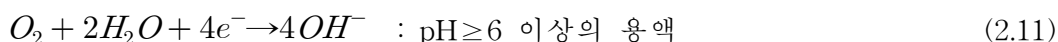
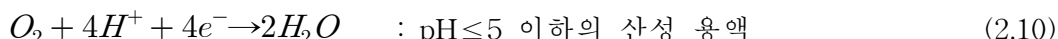
부식이란 위에서 말한 양극반응의 결과라고 할 수 있다. 부식이 진행되기 위해서는 양극반응에서 생성된 전자가 소모될 수 있는 음극반응이 있어야 한다. 양극반응이 모두 금속의 산화반응인 것과는 달리, 음극반응은 부식 환경에 따라 다양한 반응이 가능하다.

대표적인 음극반응에는 수소발생 및 산소 환원반응이 있으며, 이 외에도 금속이온의 환원반응도 가능하다. 이러한 반응들을 식으로 표현해 보면 식 (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) 및 (2.12)와 같다.

수소발생 반응



산소환원 반응



금속이온의 환원반응



실제의 부식 환경에서는 한 가지 이상의 음극반응이 발생할 수도 있는데, 이때는 부식속도도 증가하게 된다.

2.1.2 양극과 음극의 정의

해액 속에 담구어져 있는 두 전기 전도체(전극)의 화합을 갈바닉 전지(galvanic cell)라 하는데 이는 1791년 전기화학적 작용에 관한 연구를 발표한 이탈리아의 Luigi Galvani의 이름을 딴 것이다. 갈바닉 전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는 것이다. 이와 같은 전지를 단락시키면, 즉 두 전극을 저항이 적은 금속으로 연결하면 (+)전극에서 (-)전극으로 정전류(正電流)가 흐른다. 전해액 내에서 전류는 이온이라고 하는 (+)운반체, 또는 (-)운반체에 의해서 운반된다. 각 이온에 의해서 운반된 전류는 그 이온의 기동성과 전기적 전하에 따라 변화된다. 전해액에서의 (+)전류와 (-)전류의 합은 금속을 통해 전자에 의해서 운반된 전류의 합과 같다. (+)전류가 전해액으로부터 전극으로 들어가는, 즉 화학적 환원이

발생하는 전극을 음극(cathode)이라 한다. 즉 전자의 소비 반응이다. 이러한 음극 반응의 예는 앞의 식 (2.7), (2.8), (2.9) 및 (2.10), (2.11), (2.12) 등이다. 반면 (+)전류가 전극을 떠나 전해액 속으로 들어가는, 즉 화학적 산화가 발생하는 전극을 양극(anode)이라 한다. 그 보기로는 앞의 식 (2.6)이 있다. 이처럼 금속의 산화는 항상 양극에서 발생한다.

양극과 음극의 정의에 의하면, 전해 전지(electrolytic cell)나 충전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 양극(anode)이 되고 (-)전극이 음극(cathode)이 된다. 그러나 갈바닉 전지 및 방전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 음극이 되고 (-)전극이 양극이 된다.

일반적으로 다음의 법칙이 성립한다.

법칙 1 : 양극에서의 반응은 산화반응이고 음극에서의 반응은 환원 반응이다.

법칙 2 : 음이온(anion)은 양극으로 이동하고, 양이온(cation)은 음극으로 향해 이동한다.

2.1.3 부식의 발생

부식이 발생되기 위해서는 앞에서 설명한 두 가지 반응 이외에도 몇 가지의 조건이 만족하여야만 된다. 즉 양극반응과 음극반응이 일어나기 위해서는 다음과 같은 조건들이 필요하다.

첫째로, 금속이라는 전자전도체(electronic conductor)가 존재하여야 한다. 이것은 전자가 생성되고 소모되는 반응부위들 사이에 전자의 흐름이 가능한 전도체가 있어야 한다는 것이다.

둘째로, 금속 주변에 이온전도체(ionic conductor)가 존재하여야 한다. 앞에서 살펴본 바와 같이 두 가지 반응에는 모두 이온들이 참여하고 있는데, 이러한 이온의 전달이 가능한 매체가 있어야 한다는 것이다.

마지막으로, 전류의 흐름이 가능한 폐쇄 회로(closed circuit)가 구성되어야 한다는 것이다. 이것은 전자전도체와 이온전도체 사이에서 전류 흐름의 양상의 변환이 있어야 함을 의미하는 것으로서, 계면반응에 의한 전하 전달 과정을 의미한다.

이상에서 열거한 요소들로 부식과정을 설명하면 다음과 같다.

부식 환경에 놓인 금속은 특정한 부위에서 양극반응에 의해 금속이 용출 된다. 금속의 용출은 금속의 이온화($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$)를 의미하며 이때 발생한 전자는 전자전도체인 금속을 통하여 음극부위로 이동한다. 한편 용출된 금속 이온은 이온전도체인 용액을 통하여 확산된다. 음극부위로 이동한 전자는 용액 내에 존재하는 수소이온 또는 산소 등과 결합하는 음극반응을 일으킨다. 음극반응의 반응생성물에는 반드시 이온이 포함되어 있으며, 이러한 이온들은 이온전도체를 통하여 공급(또는 제거)되어야 한다.

한편 금속과 용액의 계면에서는 전자가 이온으로 전환되는 전하 전달 작용에 의하여 전기적인 폐쇄 회로의 형성이 가능하게 된다.

이상에서 설명한 다섯 가지 요소들을 종합해 보면 Fig. 2.4에서 보는 바와 같이 1) 양극, 2) 음극, 3) 전자전도체(금속), 4) 이온전도체(부식매체), 5) 폐쇄 회로로 이러한 다섯 가지 요소들은 부식의 필요 충분한 인자들로서 이 요소들이 갖추어지면 반드시 부식이 진행되며, 반대로 다섯 가지 요소 중 어느 하나만 결핍되어도 부식은 진행되지 않는다. 부식을 방지하기 위한 방식방법을 생각할 때 부식반응인 양극반응을 억제할 수 있는 방안에만 집착하는 경향이 있으나, 이상에서 언급한 다섯 가지의 요소 중에서 어느 하나를 억제함으로서도 충분한 방식효과를 얻을 수 있다.

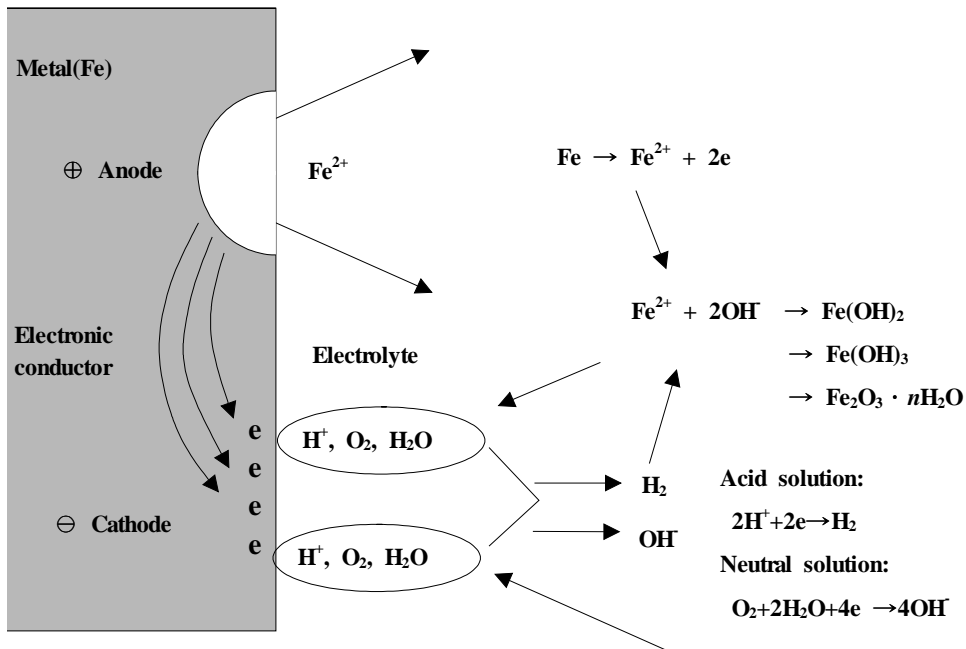


Fig. 2.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.

2.1.4 기전력 계열과 갈바닉 계열

전해질 용액 속에 침지된 금속은 그 이온과 평형 상태를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위값을 갖게 된다. 이 전위를 起電力(EMF:electro motive force) 이라고 한다. 기전력은 반전지 전위(half cell potential) 혹은 산화/환원 전위(redox potential)라고도 하는데 부식은 물론 電池(battery) 작용을 이해하는데 매우 중요한 것이다.

이상에서 설명한 기전력을 표준 상태에서 그 크기 순서로 나열한 것을 기전력 계열(EMF series)이라고 한다. 이 계열에서 하단에 위치하는 것은 상단에 위치하는 금속 보다 이온화 경향 즉 부식 경향이 크다는 것을 의미한다.

Table 2.1에 중요한 금속들의 기전력을 예시하였다. 그리고 기전력 계열보다 부식관련 문헌에서 자주 사용되는 것으로써 갈바닉 계열(galvanic series)이 있다. 기전력 계열은 순수한 금속의 경우에만 적용 가능한 반면에 실용 재료는 여러 가지의 금속이 적절하게 섞인 합금 형태로 사용되는 것이 보통이므로 이러한 합금 까지도 포함된 갈바닉 계열이 자주 이용된다. 이 갈바닉 계열은 주어진 환경에서 실제 측정된 전위에 따라 금속과 합금을 차례대로 배열한 것이다.

Table 2.1 The series of electro motive force for various metals.

metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode	metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode
Pd/Pd ²⁺	+0.987	Fe/Fe ²⁺	-0.440
Ag/Ag ⁺	+0.799	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Hg/Hg ²⁺	+0.788	Cr/Cr ³⁺	-0.744
Cu/Cu ²⁺	+0.337	Zn/Zn ²⁺	-0.763
Cu/Cu ⁺	+0.522	Mn/Mn ²⁺	-1.029
H ₂ /H ²⁺	0.000	Ti/Ti ²⁺	-1.630
Pb/Pb ²⁺	-0.126	Al/Al ³⁺	-1.662
Sn/Sn ²⁺	-0.136	Mg/Mg ²⁺	-2.363
Ni/Ni ²⁺	-0.250	Na/Na ⁺	-2.714
Co/Co ²⁺	-0.277	K/K ⁺	-2.925
Cd/Cd ²⁺	-0.403	Li/Li ⁺	-3.045

갈바닉 계열에는 부동태 상태의 전위도 포함하고 있으므로 사용이 편리하다. 그리고 Table 2.2에 해수에서의 갈바닉 계열을 나타내었다.

Table 2.2에서 상단에 위치한 금속은 아래쪽의 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 두 종류의 금속이 접촉하게 되면 하단의 금속은 부식이 촉진되는 반면, 상단의 금속은 보호된다. 이 갈바닉 계열이 널리 이용되고 있으나 사용상에 주의하여야 할 점은 주어진 환경에서의 전위 계열이므로 부식 환경이 달라지면 전위 계열도 크게 달라질 수 있다는 점이다. 다시 말해서 Table 2.2와 같은 내용은 해수에서의 갈바닉 계열로써 담수나 토양 등 다른 분위기에서는 사용할 수 없다.

Table 2.2 The galvanic series of various metals in sea water.

Noble or cathodic	Platinum Gold Graphite Titanium Silver Hastelloy(62Ni,18Cr,18No) 18-8 stainless steel (passive) Inconel (passive) (80Ni,13Cr,7Fe) Nickel (passive) Monel (70Ni, 30Cu) Cupronickels (60-90Cu, 40-10Ni) Bronze (Cu-Zn) Copper Brass (Cu-Zn) Hastelloy b(62Ni, 18Cr, 18No) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Tin Lead 18-8 stainless steel (active) Cast iron
Active or anodic	Steel or iron 2024 aluminum (4.5Cu,1.5Mg, 0.6Mn) Cadmium Zinc Magnesium and Magnesium alloy

2.1.5 부식 전지의 종류

1) 이종 금속 전극 전지(異種金屬電極電池; dissimilar metal electrode cell)

이종의 2가지 금속 즉 기전력 계열이 서로 다른 금속이 접촉하였을 때 전위가 낮은 금속이 양극이 되고 전위가 높은 금속은 음극이 되어 전위가 낮은 금속은 산화하여 부식하게 된다. 예를 들면 철관(iron pipe)에 연결된 동관 (copper pipe), 강(鋼) 선체에 접촉하고 있는 청동(靑銅) 프로펠러 등은 Fig. 2.2 와 같은 전지형성이 그 좋은 예이다.

또한 같은 금속이라 하더라도 냉간 가공한 금속과 어닐링(annealing)한 금속의 접촉이나, 결정립(結晶立)과 결정 입계(結晶粒界), 방위(方位;orientation)가 서로 다른 결정면(結晶面) 사이의 접촉 등에서도 이 전지는 형성된다.

2) 농담전지(濃淡電池; concentration cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 서로 다른 조성을 가진 용액 속에 있으면서 전기적 접촉을 가지는 경우 농담전지가 형성되며 두 가지 종류가 있다.

첫 번째는 Fig. 2.5에서처럼 염 농담전지(鹽濃淡電池; salt concentration cell)로서 묽은 용액(D:dilution) 속의 구리전극에서 구리가 분해 되면서 양극이 되고 진한 용액(C:concentration) 속의 구리 전극은 음극이 된다.

그러므로 두 용액의 농도는 평형 상태로 도달한다. 농담전지의 두 번째 경우는 산소 농담전지(酸素濃淡電池; oxygen concentration cell or differential aeration cell)로서 실제의 부식 환경에서는 이 전지가 많이 형성된다.

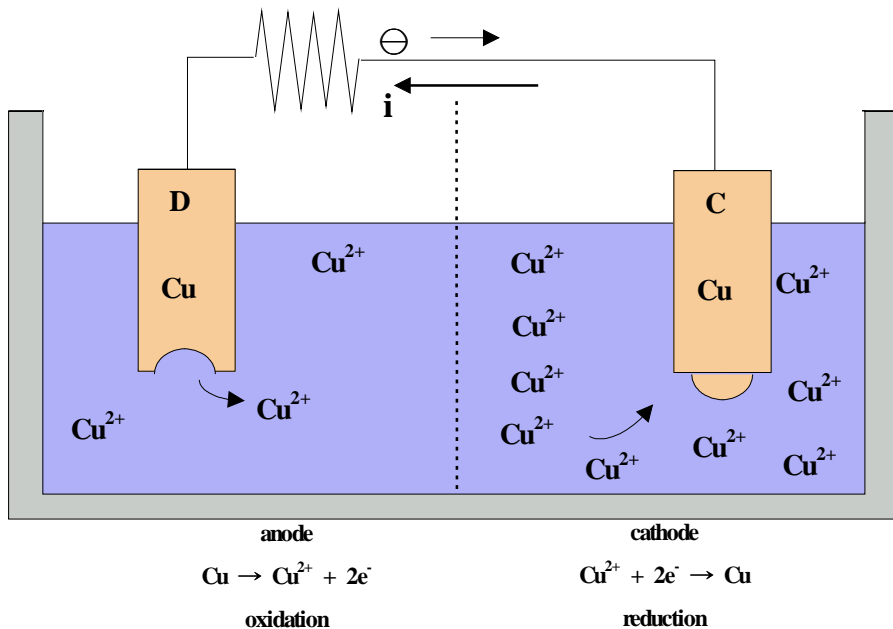


Fig. 2.5 Schematic diagram of salt concentration cell.

예를 들어, Fig. 2.6에서 나타내는 바와 같이 철이 묶은 염화나트륨 용액 속에 노출되어 있다고 하면 다음과 같다.

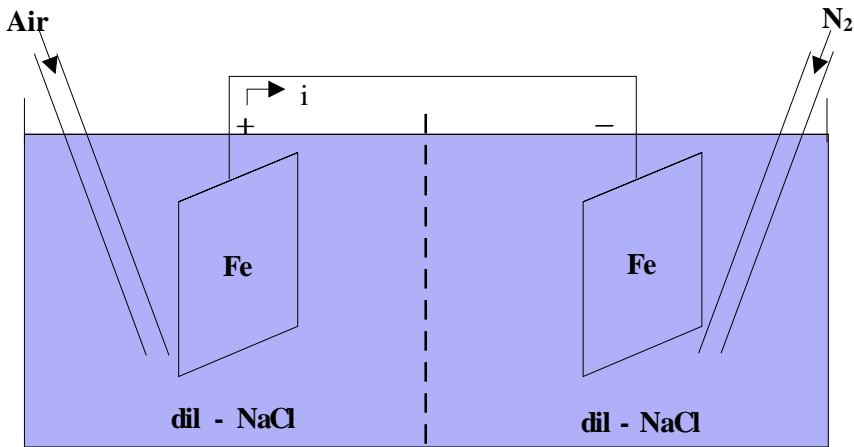


Fig. 2.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell.

즉, 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른 쪽 용액에는 질소를 공급함 으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소농도가 높은 쪽의 철전극은 음극이 되어 부식속도가 느리고, 산소농도가 낮은 쪽의 철전극은 양극이 되어 부식속도가 훨씬 빠르다. 이러한 형태의 전지는 두개의 관(pipe)의 사이에서 생기는 틈새부식 (crevice corrosion)을 설명하여 준다. 즉 틈새에서는 다른 부분에 비해서 산소 농도가 낮기 때문에 양극이 되어 부식이 촉진된다.

또 다른 예로서 Fig. 2.7 및 Fig. 2.8에서 보이는 바와 같이 녹(rust) 및 수면 부근에서의 부식을 생각할 수 있다.

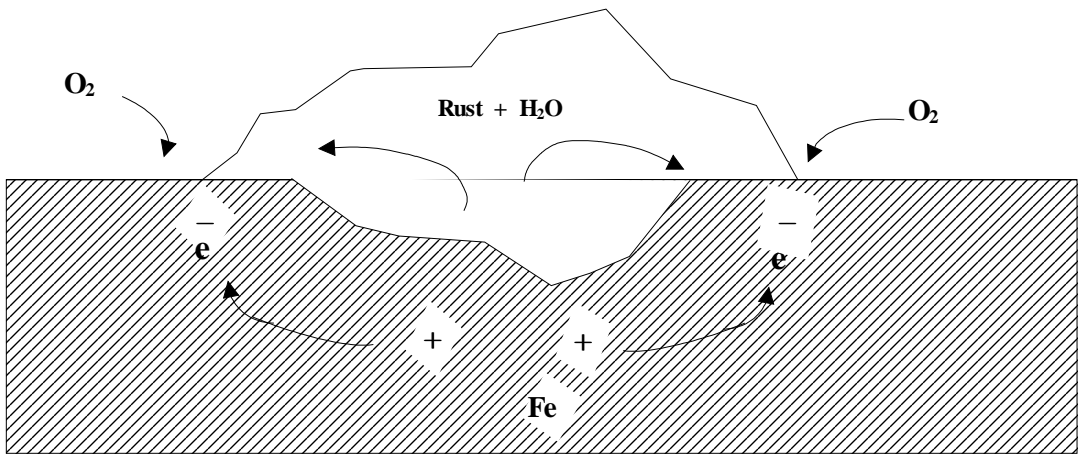


Fig. 2.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.

Fig. 2.7 및 2.8에서와 같이 녹이나 기타 다른 부식 생성물로서 덮인 부분은 다른 부분에 비해 산소농도가 적어서 양극이 되어 부식이 촉진된다.

수면에 가까운 부분은 수면에서 먼 부분보다 산소 농도가 많아서 음극이 되며 따라서 수면에서 먼 부분의 부식이 촉진되는 것을 알 수 있다.

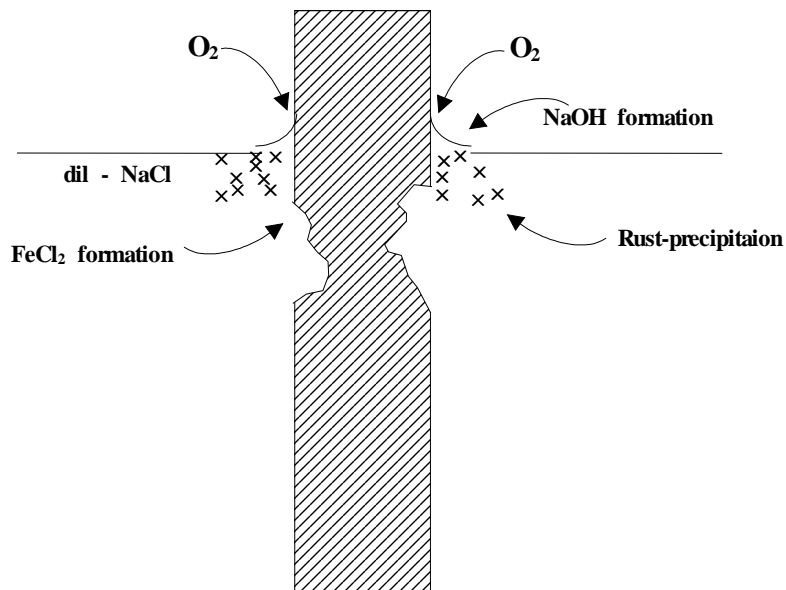


Fig. 2.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.

3) 온도차 전지(溫度差電池; differential temperature cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 같은 조성의 전해액 중에 있을 때 온도 차이에 의해서 생성되는 전지이며, 열교환기, 보일러 등의 부식원인이 된다. 이 전지의 기본 원리 및 그 실제 중요성에 대해서는 다른 전지만큼 잘 알려져 있지 못하다.

예로서, 구리전극이 황산구리 용액에 담구어져 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락 시키면 (short circuit) 고온 측의 구리전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리전극에서는 산화반응이 일어난다.

또 다른 예로서, 공기로 포화된 묽은 염화나트륨 용액 속에 있는 철을 생각해 보면 고온 측 전극이 음극이 된다. 그러나 통기(通氣; aeration), 교반(攪拌; stirring)등의 조건에 따라 극성이 바뀌는 경우도 있다.

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 같은 조성의 전해액 중에 있을 때 온도 차이에 의해서 생성되는 전지이며, 열교환기, 보일러 등의 부식원인이 된다. 이 전지의 기본 원리 및 그 실제 중요성에 대해서는 다른 전지만큼 잘 알려져 있지 못하다.

예로서, 구리전극이 황산구리 용액에 담구어져 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락 시키면 (short circuit) 고온 측의 구리전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리전극에서는 산화반응이 일어난다.

또 다른 예로서, 공기로 포화된 묽은 염화나트륨 용액 속에 있는 철을 생각해 보면 고온 측 전극이 음극이 된다. 그러나 통기(通氣; aeration), 교반(攪拌; stirring)등의 조건에 따라 극성이 바뀌는 경우도 있다.

2.1.6 부식의 종류

1) 균일 부식

금속 표면이 균일하게 부식하여 감소되는 것을 균일 부식이라 하며 탄소강을 대기, 담수, 해수 등의 자연 환경에서 사용할 때에 볼 수 있으며 속도는 대부분 1년에 0.1mm 정도이나 실제로는 녹이 불균일하게 부착하거나 부착물 이 축적하는

것 등으로 부식 환경이 불균일하므로 부식속도가 커지게 되어 국부 부식이 발생되므로 실용상 국부부식이 더 중요하다.

2) 국부 부식

금속면이 불균일한 것의 대표적인 예는 용접부위이며 용접한 강이 부식 환경에 있을 때 집중적으로 부식이 발생하는데 이것은 모재와 용접부위가 화학적 성분 및 금속적 조직이 다르게 되어 일종의 이종금속 접합시의 부식형태로서, 환경의 불균일로 생기는 대표적인 부식이다.

예를 들면 조개껍질 등의 부착에 의해 금속 표면에 산소 공급량이 서로 다른 경우에 발생하는 것을 통기차 부식이라 하는데 발전소의 급수기 냉각관이나 해수 펌프 등에 패류들이 부착하여 부착물 밑면의 냉각관 표면에는 산소가 공급되기 어려운 경우도 있다. 이 경우에 부착물의 밑면에 산소가 들어가기 어려운 부분에 국부 부식이 생기게 된다. 국부 부식에는 개구가 열려진 형태의 것이 많다. 이때 발생하는 전형적인 공식은 스테인레스강 등과 같이 내식성이 있고 부동태화하고 있는 금속에 생긴다.

부동태화하고 있는 금속은 표면에 부동태 피막이라고 말하는 수십 Å의 얇은 피막이 생성되고 이 피막의 방식 능력이 크므로 물과 대기 중에 부식 하지 않는 것이 보통이다. 그러나 염소 이온이 환경 중에 존재한다면 일부 부동태 피막이 파괴되어 이 부분에서 급속히 부식이 진행하여 공식이 된다.

3) 이종 금속 접촉 부식

금속은 부여된 환경에 따라 어떤 값의 전위를 갖는다. 이 전위는 같은 환경 중에서도 금속의 성분에 따라 다르고, 동일한 성분의 금속도 환경에 따라 다르다. 따라서 같은 환경 중에서도 이종금속을 연결 조합시킨 구조물에서는 이종 금속간의 전지작용 때문에 접촉부식이 일어난다.

예로, 해수용 스테인레스강 펌프류 등에 아연이나 주석 등을 희생양극으로 부착 시키는데, Table 2.3에서 알 수 있듯이 희생양극인 아연의 경우 전위가 낮아 양극으로 작용하고 스테인레스는 전위가 높아 음극으로 작용하여 아연은 자기를 희생하면서 부식하게 된다. 해수 계통 설비는 아연이나 알루미늄을 희생양극으로 이용하고 배관, 펌프, 급수기 냉각관을 부식으로부터 보호하고 있다. 이종금속 부식은 용액을 전해질로 하여 전자를 구성하기 때문에 전류가 흐르기 쉬운 정도, 즉 용액의 전기 전도도의 영향을 강하게 받는다.

따라서 전기전도도가 아주 낮은 화력·원자력 발전소의 급수, 증기 환경 하에서는 이종금속 간의 접촉부식 문제는 거의 발생하지 않으나, 해수 사용 설비에서는 해수의 전기 전도도가 높아 이종 금속 문제가 발생하므로 절연, 라이닝 등의 대책이 불가피하다.

Table 2.3 Corrosion potentials of metals in seawater.

Metal		Potential (mV/SCE)	Metal		Potential (mVSCE)
Active	Mg	-1600	Active	Ni	- 80
	Zn	-1070		Bronze(70-30)	-350
	Al(99.95%)	-780		Stainless steel	- 50
	Cd	-450~-650		Monel(70-30)	- 50
	Steel	-500		Ag	-120
	Pb	-460		Au	+90
	Sn	-270		Pt	+160
Noble	Bronze(60-70)	-240	Noble		

4) 통기차 부식

수용액 중에서 산소농도 차에 의해 통기차 전지 (산소농담 전지)를 형성 하여 발생하는 부식을 통기차 부식이라고 한다. 산소농도가 적은 곳과 큰 곳을 연결 시에 적은 곳이 양극, 큰 곳이 음극이 되어 양극 쪽이 부식되며 해수 설비에서 침식이 불균일화하게 되는 많은 원인은 통기차 부식 때문이다.

예를 들면, Fig. 2.9에서 보는 바와 같이 녹비듬 주변에는 산소의 공급이 많이 되고 녹비듬 밑은 산소공급이 적게 됨으로써 양극이 되며, 산소공급이 잘 되는 주변에서는 음극이 형성되므로 녹비듬 밑에서 국부 부식이 진행되어지기 때문에 녹이 녹을 만든다고 한다. 이 외에도 외부로부터 국부적인 스케일 부착이나 패류 껍질 등 이물질의 부착도 통기차 부식을 일으키는 원인이 되므로 점점 보수 시 완전히 제거해야 한다.

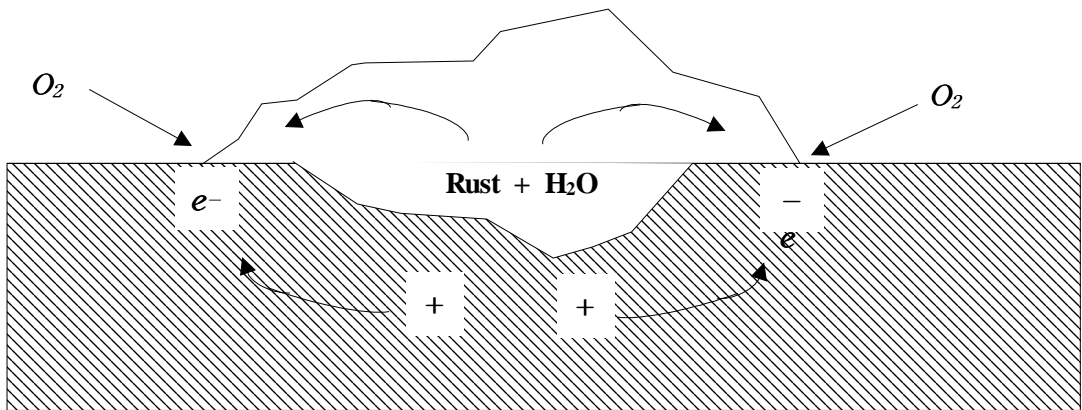


Fig. 2.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.

5) 공 식

깊은 구멍이 있는 국부 부식을 공식이라 말하며 탄소강에서는 부식성이 비교적 약한 환경, 그 예로는 미량의 염소 이온을 함유한 급수와 증기 환경 중에서 공식이 발생하나 전형적인 것은 스테인레스와 같이 부동태로 되어 있는 금속에서 발생한다.

내식성을 부여하는 부동태 피막은 해수 등의 염소 이온이 있으면 구멍이 생겨 보호성을 상실한다.

이러한 공식도 전지 작용으로 진행된다. 스테인레스강은 많은 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 그 이유는 부동태 피막이 있기 때문이다. 그러나 일부분에 부동태 피막이 파괴되면 그 부분은 비(卑)한 전위를 가지게 되므로 부동태 피막이 존재하는 부분이 음극, 파괴된 부분은 양극이 되는 전지를 형성 한다. 이때 양극의 면적은 음극보다 훨씬 작으므로 양극부위의 부식전류밀도가 높아져 부식 속도가 빠르게 된다. 또 공식이 진행되는 과정에서 공식 내부에 염소 이온의 축적과 pH의 저하도 일어나 부식반응이 지속된다.

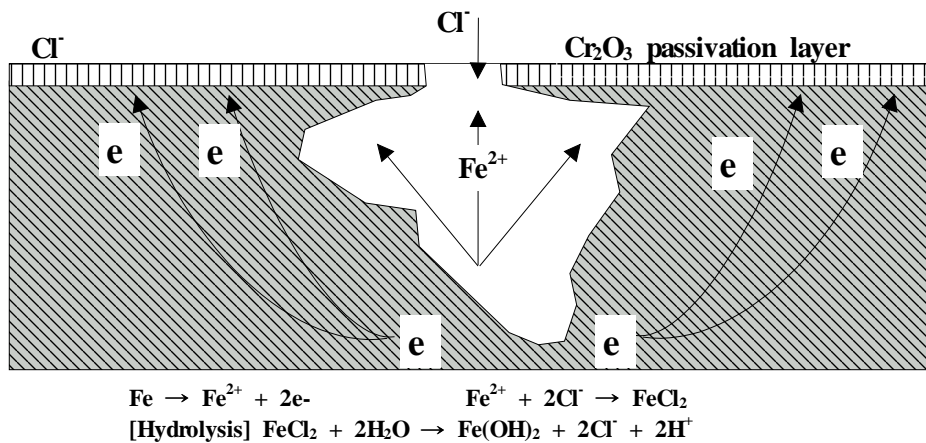


Fig. 2.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.

공식은 Fig. 2.10과 같은 모양을 나타내며 공식된 내부에 금속 이온(양이온 Fe^{2+})이 용출하면 전기적 중성을 가지기 위해 염소 이온(음이온 Cl^-)이 공식 내부에 모여 농축한다. 부식 생성물인 FeCl_2 는 물과의 가수분해로 수소 이온(H^+)을 만들어 pH를 저하시킨다.

6) 틈새 부식

틈새 부식은 가스켓, 볼트(bolt), 너트(nut) 취부면, 금속들을 조합한 면 및 스케일(scale)과 패류 껍질 등의 각종 부착물의 하부 등의 틈새에 일어나는 부식을 말한다. 외부 용액과 비교하면 틈새에는 산소가 공급되기 어렵기 때문에 통기차 전지가 형성되어 통기차 부식이 발생하며 보일러의 내부 스케일(scale) 및 해수 사용 복수기, 해수 사용 펌프, 배관 등에 패류나 이물질 부착으로 부착물 직하부에서 통기차 부식이 발생한다. 특히 해수 사용 펌프나 배관 등 스테리스강을 사용하는 재료에서는 Fig. 2.11에서와 같이 부동태 피막이 해수 중의 염소이온으로 인해 부식이 급속하게 진행된다.

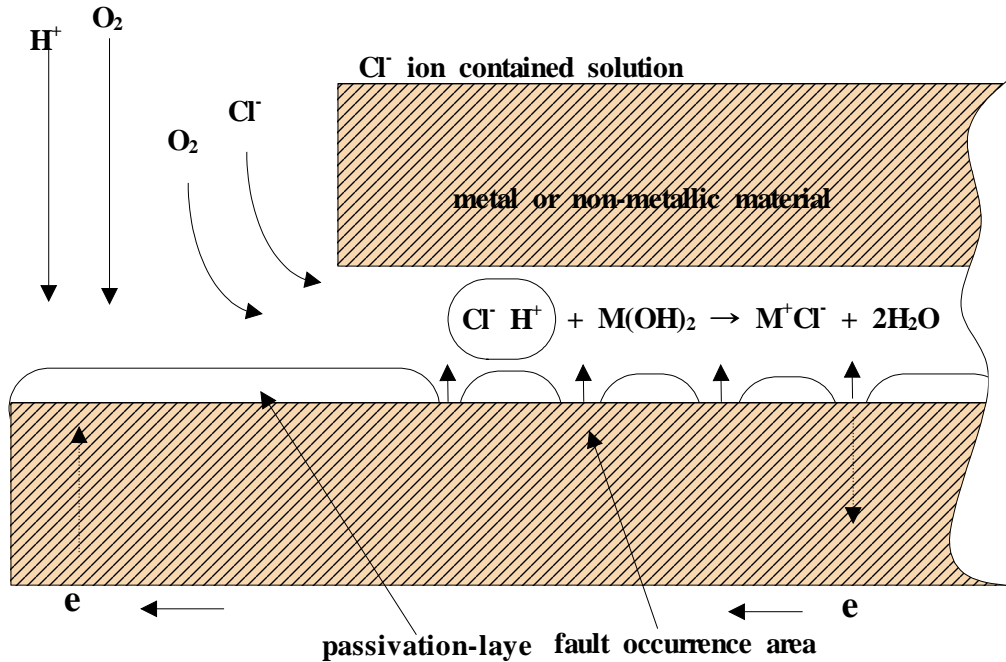


Fig. 2.11 Schematic diagram of crevice corrosion.

2.1.7 전위(Potential)

물질을 이루는 원자들이 고유한 에너지를 갖고 서로 결합하고 있다. 금속이 물질로 존재하는 이유나 산화 또는 환원반응이 일어나는 이유도 이 에너지가 다른 형태로 변하는 에너지의 변동에 기인한다고 사료된다¹³⁾.

금속이 주위 환경과 반응하여 부식되는 현상은 이러한 에너지 개념을 전극 전위로 나타냄으로써 이해되고 있다.



$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.14)$$

즉, 금속 (M)이 식 (2.13)에서 금속이온(M^{n+})의 상태로 변할 때의 에너지 변화 ΔG 와 에너지 상태의 변화를 유발하는 구동력 ΔE (이 경우 통상 E로 표기 한다.)와는 식 (2.14)와 같은 상관관계로 나타낸다. 식(2.13)과 같이 금속이 수용액에서 반응하고 있을 때 전극반응의 전위를 Nernst식으로 표시하면 식 (2.18)과 같다. 금속이온이 포함된 수용액에서 금속이온의 농도가 변하면 농도가 변화된 만큼 그

금속의 전위 또한 달라지게 되는데, 이온의 경우 화학 포텐셜은

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2.15)$$

이다. 수용액 계면에서의 금속과 금속이온의 전체 에너지 변환을 고려해야 하기 때문에 위의 식(2.13) 반응의 경우는

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[M^{n+}][e]^n}{[M]} \quad (2.16)$$

으로 나타낼 수 있으며, [e]와 [M]은 규약에 의해 unity로 간주하게 된다.

그러므로 상기 식 (2.16)은

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [M^{n+}] \quad (2.17)$$

이 된다. 여기에 $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ 를 대입하면

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\text{산화형의 활동도}}{\text{환원형의 활동도}} \right\}$$

위의 식에서 자연계수를 상용계수로 고치면

$$= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \left\{ \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \right\}$$

$$= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (2.18)$$

n : 반응에 관여한 전자의 수

F : 패러데이 상수 (96,487 C/mol)

R : 기체상수 (8.314 J/mol °K)

T : 절대온도 (°K)

식 (2.18)과 같은 에너지 차를 전위 값으로 나타내는 Nernst 식을 얻을 수 있다.

Nernst 식에서 구한 금속의 반응 구동력인 전위(E)를 평형전위라고 하는데 식 (2.18) 에서 1atm, 25°C, 금속이온 1mol 상태에서 구한 전위를 표준전극 전위(Eo)로 나타내고 있다. 일례로 Fe의 표준전극전위를 구해보면 다음과 같다.

$$\mu_{Fe^{++}}^{\circ} (Standard\ chemical\ potential) = 20,300\ cal \quad (2.19)$$

$$E = -20,300\ cal / nF \quad (2.20)$$

$$E = \frac{-20300 \times 4.2J}{2 \times 96500C} = -0.44$$

이와 같이 구한 각종 전극의 표준전위를 Table 2.4에 나타내었다¹⁴⁾.

Table 2.4 Standard potentials for various metal ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C.

Electrodes	Electrode reaction	E°/V
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3e ⁻ ⇌ Au	+ 1.50
Cl ⁻ /Cl ₂	Cl ₂ +2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+ 1.3595
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+ 1.229
O ₂ /OH ⁻	O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻ ⇌ 4OH ⁻	+ 0.401
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Pt	+ 1.20
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Pd	+ 0.987
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e ⁻ ⇌ Ag	+ 0.799
PbO ₂ /PbSO ₄	PbO ₂ +SO ₄ ²⁻ +2H ⁺ +2e ⁻ ⇌ PbSO ₄ +2H ₂ O	+ 1.685
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e ⁻ ⇌ 2Hg	+ 0.789
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ +e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+ 0.77
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ +e ⁻ ⇌ Cu	+ 0.521
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Cu	+ 0.337
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ +2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	+ 0.15
Pt/H ₂ /H ⁺	2H ⁺ +2e ⁻ ⇌ H ₂	0.0
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Pb	0.126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Sn	0.136
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Ni	0.250
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Co	0.277
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Cd	0.403
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Fe	0.44
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3e ⁻ ⇌ Cr	0.74
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Zn	0.76
Nb ³⁺ /Nb	Nb ³⁺ +3e ⁻ ⇌ Nb	1.10
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Ti	1.63
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e ⁻ ⇌ Al	1.662
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Mg	2.363
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +e ⁻ ⇌ Na	2.714
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2e ⁻ ⇌ Ca	2.870
K ⁺ /K	K ⁺ +e ⁻ ⇌ K	2.925
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +e ⁻ ⇌ Li	3.045

2.1.8 전위-pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는 전위와 pH영역을 나타낸 상태도를 전위-pH도라고 한다¹⁵⁾. 일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.12과 같다.

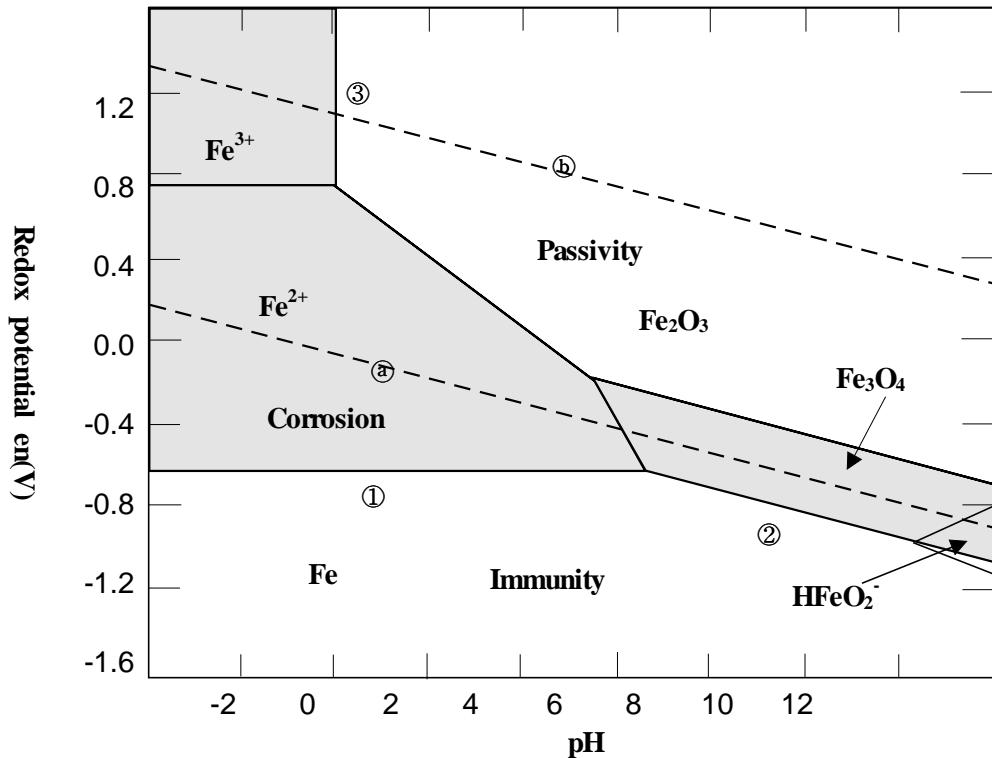
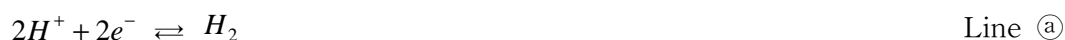


Fig. 2.12 E-pH diagram of Fe-H₂O (298°K, ion activity: 10^{-6} (mol/ℓ)).

실선(이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학종간의 평형 전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학의 존재 상태에 따라 불활성역(immunity), 부식역(corrosion), 부동태역(passivity)으로 분류 된다. Fig. 2.12의 Fe로 표시된 영역은 철이 금속 상태에서 안정하다는 뜻으로 부식이 일어나지 않는 불활성역이며, Fe²⁺, Fe³⁺, HFeO₂⁻로 표시된 영역은 철이 가용성 이온상태로 불안정한 영역, 즉 부식이 일어나는 부식역을 뜻한다. 반면 에 산화물이나 수산화물 등 난용성(難溶性) 금속 화합물이 되는 안정한 영역을 부동태역이라고 하는데 그림의 Fe₂O₃, Fe₃O₄로 표시한 부분에 해당된다. 점선 ④와 ⑤는

각각 수소 발생 반응의 평형전위와 산소 발생 반응의 평형 전위를 뜻한다.



임의의 pH에서 침지된 철의 전위가 점선 ①보다 낮으면 수소 가스가 발생하고, 점선 ②보다 높으면 산소 가스가 발생한다. 임계선 ①은 pH와는 관계없이 점선 ①보다 비(卑)한 전위 값을 나타낸다. 그것은 수소 발생 반응과 철의 용해 반응이 동일한 전위(half cell에서)에서 일어나는 것을 의미하며 용존 산소 등의 산화제나 불안정한 착이온이 없는 경우 식(2.21)과 같이 수소 가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.



그러나 산성 수용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 용존산소가 있다면 철의 전위는 점선 ②보다도 높게 되어 식 (2.21)과는 달리 식(2.22)와 같은 철의 산화 반응과 용존산소의 환원반응으로 일어나게 된다.



이와는 비교되어 구리와 같이 어떤 pH에서의 부식전위가 수소발생 반응의 평형전위보다 높은 금속은 용액 중에 산화제나 착이온이 존재하지 않는 한 수소발생형 부식은 일어나지 않는다. 그러나 금속의 전기화학반응은 임계선 (Fig. 2.12의 line ①과 같은)을 중심으로 어떤 영역에서 일어나는 반응으로서 그 순간에 측정되는 전위는 전기화학반응의 상태인, 즉 부동태 영역반응, 활성태 영역반응, 그리고 불활성 영역의 반응인지를 확인할 수 있는 데이터가 된다.

그러므로 Fig. 2.12에서 철의 용해반응과 수소의 발생반응이 동일 전극에서 진행 한다면 반쪽 전극반응(half cell reaction) 들의 복합 전극반응인 혼성전위(mixed potential)로서 나타나게 된다. 분극곡선도 상에서 말하는 분극전위도 동일한 개념의 전위이다.

2.1.9 분극(Polarization)

평형상태에 있는 전극의 전위(가역전위)에서나 혹은 비평형상태에 있는 전극의 전위인 부식전위(비 가역전위)에서 외부로부터 인위적으로 전류를 공급 받게 되면 전위는 귀(noble) 방향(전극이 양극으로 작용할 때) 혹은 비(ignoble)방향 (전극이 음극으로 작용할 때)으로 변하게 된다. 이렇게 인위적으로 전극의 에너지상태를 변화시킬 때 전위가 변하는 현상을 분극(polarization)이라고 하고 변한 전위를 분극전위(polarization potential), 변환 전위량($E-E_0$)을 과전압(over potential, over voltage, η)이라고 한다.

분극전위와 부식전위가 다른 점은 분극전위에서는 외부에서 인위적으로 전류를 공급 받았기 때문에 공급된 양만큼의 양극전류(i_a)와 음극전류(i_c)의 크기에서 차이가 발생하는데 비해, 부식전위에서는 양극전류와 음극전류의 크기가 서로 같은 값을 나타낸다.

즉 분극전위는 외부에서 전류를 공급하여 인위적으로 금속의 에너지를 변화시킨 상태이며 부식전류는 수용액상태에서 자연적으로 일어나는 전기화학반응에 의해 양극과 음극의 에너지 상태가 같은 것으로서 다시 말해서 반응속도가 동일한 상태이다.

따라서 인위적으로 부식 계에 에너지를 공급하여 일어나는 분극(polarization) 현상은 부식 계에서 장시간에 걸쳐 발생할 수 있는 반응들에 대한 정보를 단시간에 얻게 하여 주는 일련의 과정으로서 현재로서는 대단히 유용한 분석방법이 되고 있다. 즉, 부식반응이 진행되고 있는 활성화 단계에서는 활성화분극(activation polarization)을 측정하여 부식진행 속도를 알아낼 수 있고, 금속/전해질 계면에서의 농도차이로 인하여 발생하는 농도분극(concentration polarization)을 고찰함으로써 물질의 이동과 저항성을 알 수가 있다. 또한 인위적으로 에너지를 가하여 금속표면을 산화시킬 경우(양극분극 시킬 경우)에는 산화피막이 부식에 대한 저항성을 어느 정도 가지게 되는지를 저항분극(resistance polarization)으로 추정할 수가 있다.

분극현상을 통해 부식 계의 정보를 얻는 방법은 1905년에 들어 Tafel에 의해서 금속의 용해반응과 수소발생반응이 활성화분극에 의해 지배된다는 것이 확인되면서부터였다. 비록 당시에는 실험에 의해 고찰된 실험식이었을 뿐이었으나, 그

후 Butler와 Volmer에 의해 이론적으로 정립되어 현재에 이르고 있다. 위의 분극 거동에 대한 대표적인 이론식을 아래에 나타내면 다음과 같다.

1) Butler Volmer 식

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \quad (2.23)$$

$(\eta_c = E - E_{cor})$

만약 과전압이 10mV 이하일 경우에는 $(e^x = 1+x)$ 이므로

$$\begin{aligned} i &= i_{cor} \left(\left(1 - \frac{\alpha n F \eta_c}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \right) \\ &= i_{cor} \frac{-n F \eta_c}{RT} \\ \therefore i_{cor} &= \frac{RT i_c}{n F \eta_c}, \left(R_p = \frac{\eta_c}{i_c} = \frac{RT}{n F i_{cor}} \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

2) Stern Geary 식

① 과전압이 20mV ~ 50mV 일 경우

$$\begin{aligned} i &= i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \\ &= i_{cor} \left(10^{\frac{-\alpha n F \eta_c}{2.3 RT}} - 10^{\frac{(1-\alpha)n F \eta_c}{2.3 RT}} \right) \\ &= i_{cor} \left(10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_a}} \right) \\ (\beta_c &= \frac{2.3 RT}{\alpha n F}, \beta_a = \frac{2.3 RT}{(1-\alpha)n F}, 10^x = 1 + 2.3x) \\ &= i_{cor} \left(\left(1 - \frac{2.3 \eta_c}{\beta_c} \right) - \left(1 + \frac{2.3 \eta_c}{\beta_a} \right) \right) \\ &= 2.3 \eta_c \cdot i_{cor} \cdot \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \\ \therefore i_{cor} &= \frac{1}{2.3} \cdot \frac{i_c}{\eta_c} \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

② 음분극에 농도분극이 일어날 경우가 대단히 크므로

$$i_{cor} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \quad (2.26)$$

Stern Geary 식의 개략도를 Fig. 2.13 나타내었다.

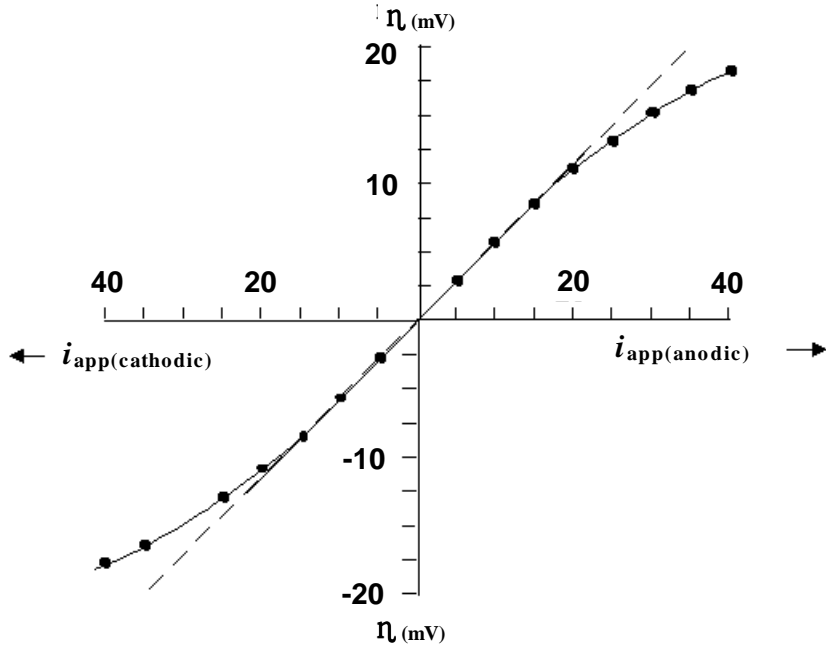


Fig. 2.13 Polarization curve for Stern Geary's equation.

3) Tafel 식

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right)$$

에서 과전압이 50mV 이상의 경우는 2차항을 무시할 수 있기 때문에

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} \right)$$

이 된다.

여기서 양변을 log로 취하면

$$\begin{aligned}
 \log i &= \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \\
 \eta_c &= \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \\
 &= a + b \log i \\
 a &= \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor}, \quad b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \\
 \therefore i_{cor} &= i
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.14에 나타내었다.

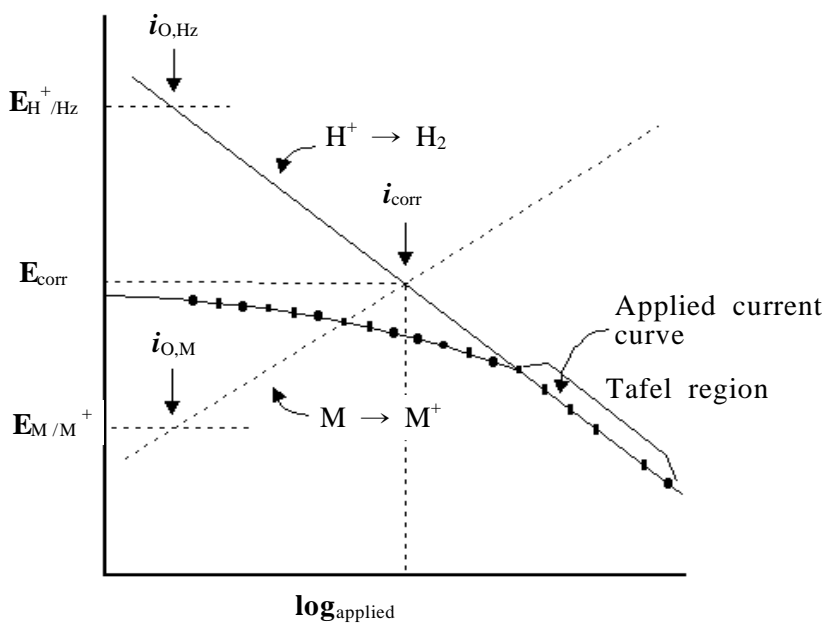


Fig. 2.14 Polarization curve for Tafel's extrapolation method.

2.1.10 임피던스(Impedance)

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor)등으로부터 생기는 복합저항으로 봄이 제일 적합하다 하겠다. 축전기는 직류나 혹은 교류냐에 따라 그 대응신호가 다르므로 전기회로 안에서의 역할을 직류 및 교류회로 속에서 각각 따로 생각해야 한다.

먼저, 저항인 경우 직류와 교류에 상관없이 저항 R (단위, Ohm(Ω))은 전기의 양에 연결짓는 가장 기본적인 방정식인 옴의 법칙(식(2.28))으로 나타내어진다.

$$V = i \cdot R \quad (2.28)$$

여기서, V 는 전압으로 그 단위는 volt이고, I 는 전류로 단위가 ampere이다. 그리고 저항은 교류회로건 직류회로건 간에 회로 안에서의 이들의 역할이 정확히 같다. 그러나 축전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 있느냐에 따라서 다르다. 따라서 임피던스 측정법은 교류전원을 걸어줌으로서 생기는 전류를 측정하므로 축전기가 회로에 존재하는 경우 축전기의 역할에 대한 이해가 요구된다.

교류는 어떤 일정한 시간간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 식(2.29)으로 나타내어진다.

$$V(t) = V_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.29)$$

여기서 V_{\max} 는 주기적으로 변화하는 전위 중 ωt 의 값이 $\pi/2$ 또는 $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며, ω 는 각속도(angular velocity)로서 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 단위 sec^{-1} 를 가지는 주파수를 나타낸다. 교류회로에 저항만 끼어 있을 때는 이미 지정한 바와 같이 옴의 법칙을 그대로 사용할 수 있으므로, 이때 얻는 전류는 식(2.30)과 같다.

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{\max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.30)$$

여기서, i_{\max} 는 최고 전류값이다. 식(2.30)을 식(2.29)와 비교해 보면, 전류의 값은 저항 R 의 값에 따라 달라진다고 하지만 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께 sine함수에 따라 다닌다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다.(inphase)

그러면 이번에는 축전기가 전기 회로 중에 연결되었을 경우를 생각해 보자. 실질적으로 대부분의 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric

material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질이 충전(charge)이 된다. 축전된 양 Q 는 식(2.31)으로 나타내어진다.

$$Q = C \cdot V \quad (2.31)$$

여기서 C 는 축전기의 크기이며, 그 단위는 faraday(=F)이다. 교류의 경우에는 V 의 값이 식(2)으로 표현되므로 축전기에 축전되는 전기의 양은 식(2.32)와같이 된다.

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.32)$$

그리고 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (2.33)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

이 식으로부터 i_{\max} 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ 라디안만큼 먼저 상승 하강함을 알 수 있다. 다시 말하자면 전류는 전위와 $\pi/2$ 라디안만큼의 위상차를 가지고 있다.(out of phase)

식(2.33)과(2.34)로부터

$$i_{\max} = C \cdot V_{\max} \cdot \omega \quad (2.35)$$

임을 알 수 있고, 옴의 법칙으로부터 $i=v/R$ 이므로 식(2.33)에 의하면 축전기를 가진 회로의 경우 저항 R 에 해당하는 양은 식(2.36)으로 나타내어진다.

$$Z_c = V_{\max} / i_{\max} = 1/(\omega \cdot C) = 1/(2\pi fC) \quad (2.36)$$

이때 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항이 행동하듯 하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. 식(2.36)으로부터 알 수 있는 사실은 직류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례하다는 사실이다. 다시 말하면 주파수가 아주 적은 경우 즉, 직류의 경우에는 저항이 무한대로 크지만, 주파수가 큰 경우에는 축전기가 거의 저항의 역할을 하지 않는다는 사실이다.

즉 저항에 연결된 교류 원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐르는 전류는 전압보다 90° 앞서 진행하며 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 Fig 2.15 에 보인 바와 같이 벡터(vector)의 합으로 나타난다.

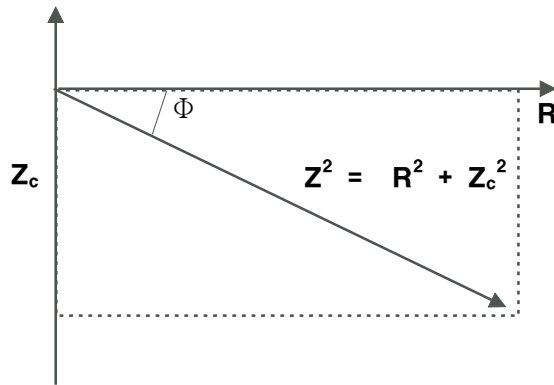


Fig. 2.15 Vector sum of resistance and capacitor.

저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로, 축전기는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수 상수 $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 식(2.37)과 같이 표기한다.

$$Z = R - jZ_c \quad (2.37)$$

이는 저항을 축전기로부터 얻는 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 시사한다. 이때의 위상각 Φ (phase angle)은 식(2.38)이 된다.

$$\Phi = \tan^{-1}[(R^2 + Z_c^2)/R] \quad (2.38)$$

이들 중 식(2.37)에 나타난 내용을 좀더 새겨보면, 실수항 R 과 허수항 Z_c 가 함께 섞여 있다. 임피던스를 측정할 결과를 도출하는 데에는 Cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식(2.37)을 먼저 Cartesian 방식으로 표현하면 식(2.39)과 같다.

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.39)$$

여기서 실수항인 Z' 은 x좌표로 나타내고 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y좌표 값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다(Fig 2.16). 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시함으로써 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 알 수 있다. Z'' 의 값이 축전기에서 나오는 경우 y축의 값은 (-)의 값을 취한다. 이 결과를 극좌표로 표시하면 식(2.40)과 같다.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\Phi} \quad (2.40)$$

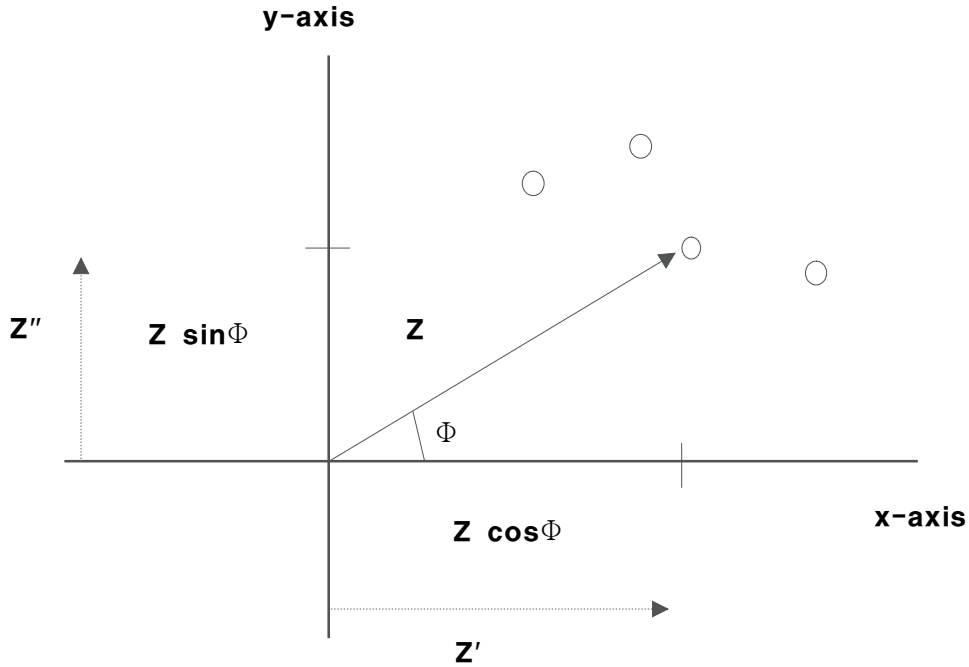


Fig. 2.16 Representation of the impedance, Z , of a cell on a vector. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.

측정 시에 시료 cell에 주기적인 교류 전압 V^* 를 인가시킨 경우, cell을 흐르는 전류 I 는 Fig 2.17과 같이 주기적으로 변화한다. 일반적으로 V^* 와 I^* 의 위상은 일치하지 않고, 위상차(Φ)를 만든다. 즉 일정 주파수의 교류에 대한 응답은 전류를 저지하는 파라미터로서 임피던스의 절대치 $|Z| = V_{\max}/i_{\max}$ 만으로 나타내는 것이 불가능하고, 전류와 전압의 위상차(식(2.40))를 고려할 필요가 있다. 이 같은 교류 응답은 복소 평면에서의 벡터 양을 고려하면 다음 식(2.41)와 같이 간단하게 기술하는 것이 가능하다.

$$V^* = V_{\max} \exp(j\omega t) = V_{\max}(\cos\omega t + j\sin\omega t) \quad (2.41)$$

여기서 $j = \sqrt{-1}$, ω 및 t 는 각속도 및 시간이다. 이 때의 전류 응답은 일반적으로 V^* 와는 다른 위상을 갖고 식(2.42)로 나타내어진다.

$$I^* = i_{\max} \exp(j\omega t + j\Phi) \quad (2.42)$$

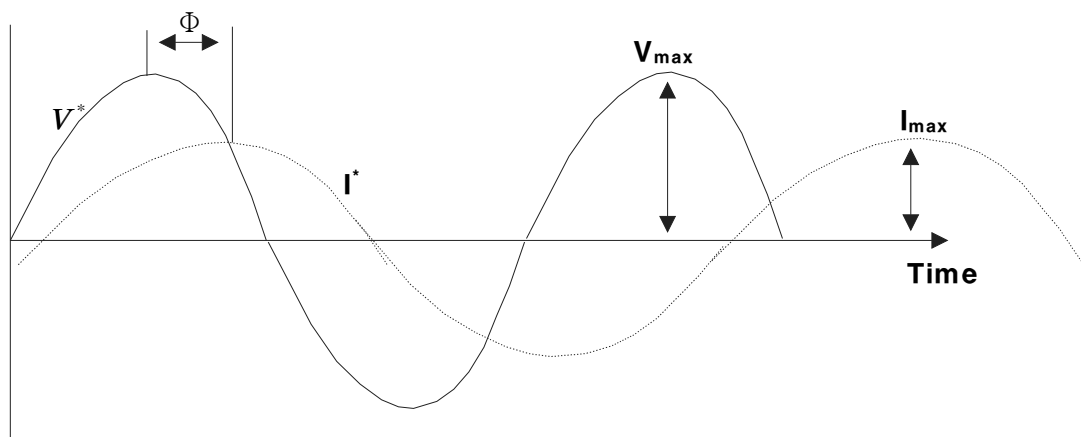


Fig. 2.17 Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell.

V^* =voltage, I^* =current, Φ = phase difference between the voltage and current.

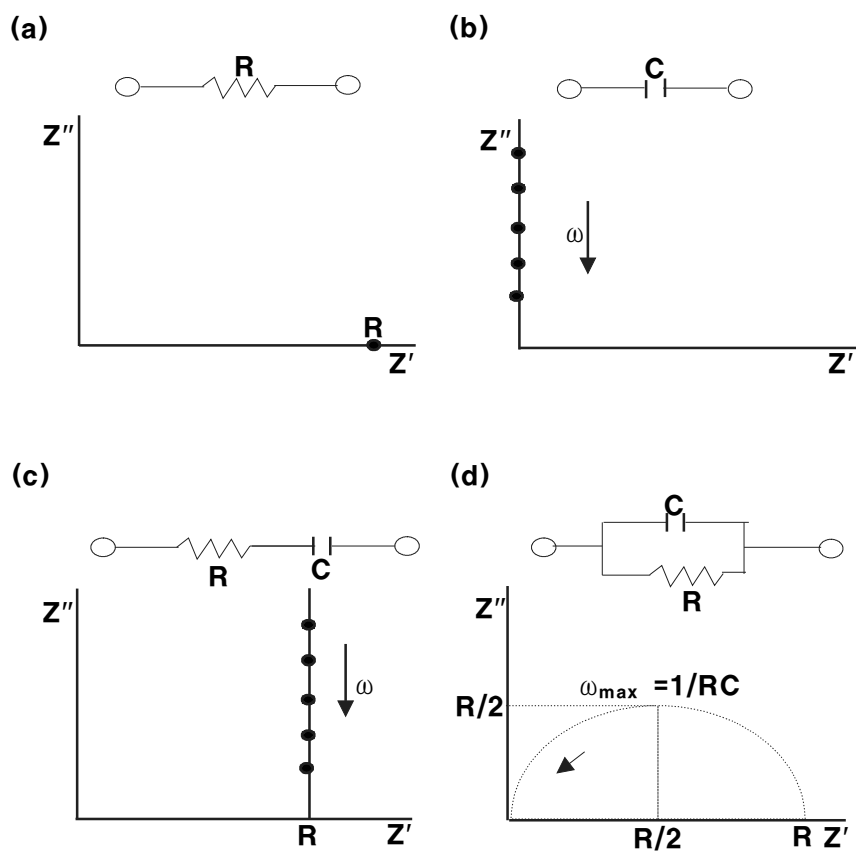


Fig. 2.18 Complex impedance plots for a combination of a resistor, R(a), and capacitor, C(b), (c) in series and (d) in parallel.

2.2 아연 도금 강판의 개요

아연도금강판(Zinc Coated Steel Sheet)은 아연을 도금한 강판 전체를 총칭하는 것으로 그 제조방법에 따라 용융 아연 도금 강판(Hot-Dip Galvanized Steel)과 전기 도금 아연 강판(Electrolytic Galvanized Steel)으로 대별된다.

용융아연도금 강판은 순 아연 도금 이외에 합금화 용융아연 도금 강판, 갈바륨 강판 및 갈판 등의 용융 아연-알루미늄 합금 도금 강판 등이 있으며 전기 아연 도금 강판은 순 아연 도금 이외에 아연철, 아연-니켈 등 전기 아연 합금 도금 강판이 있다. 생활수준 향상에 따라 강판에 대한 수요가 늘어나는 추세를 보이고 있으며 철의 최대 단점인 녹을 방지하고 철의 장점인 강성과 경제성을 최대한 살릴 수 있는 표면처리 강판의 수요가 크게 늘어나고 있다. 그 중 아연 도금 강판은 경제성 있는 도금성과 뛰어난 희생 방식성을 갖고 있는 강판으로 각광받고 있다.

2.2.1 용융 아연 도금 강판의 특징

용융아연도금 강판의 특징은 우선 아연 특유의 희생방식 효과가 뛰어나 높은 내식성을 갖고 있으며 오랜 기간동안 사용해도 부식방지 효과가 그대로 지속됨으로서 최고의 경제성을 지니고 있다. 또한 각 용도에 따른 수요가들의 요구에 대응할 수 있는 다양한 종류의 제품개발이 가능한 특징도 갖고 있다.

용융아연도금에 의해 철재 표면에 아연을 피복함으로서 다음과 같은 특성을 기대할 수 있다¹⁷⁾.

1)내식성이 우수하다.

이것은 금속아연 그 자체가 아니라 아연의 표면에 생성되는 생성물의 내식성이 양호하기 때문이고 그 성질은 일반 대기 중 또는 수중, 토양 중, 콘크리트 중에서 발휘된다.

2)희생적 방식작용이 있다.

아연은 강재보다도 전기화학적으로 표준전위가 낮기 때문에 발생하는 작용으로 손상에 의해 철소지 일부가 노출되어도 주변의 아연이 노출부를 보호하는 작용이다. 이 방호작용은 대기 중에서 직경 2mm 정도이다.

3) 다양한 제품생산이 가능하다.

못과 같은 경량품에서부터 중량품에 이르는 제품에까지 용융 아연 도금로에 침적 가능한 제품은 모두 생산이 가능하다.

4) 밀착성이 뛰어나다.

도금피막으로서는 철 소지층의 철과 아연의 합금층이 형성되어 그 위에 아연층이 적층하여 형성되고 있다. 따라서 철 소지와 잘 밀착하여 있고 통상의 취급상태에서는 충격, 마찰 등에 의해 박리가 일어나지 않는다. 또 전처리가 불완전한 경우에는 도금층이 형성되지 않으며 외관에 의해 전 처리의 가부 판단이 가능하므로 신뢰성이 높다.

5) 구석진 곳까지 도금이 가능하다.

용융 아연 도금법에 의하면 손이 닿지 않는 부위까지 도금이 가능하다. 예를 들면 내부 결여체, 가는 곡관 등과 같은 손이 닿지 않는 부분이 있을 경우에도 용융 아연의 유출입만 가능하다면 균일하게 도금하는 것이 가능하다.

6) 물성변화가 없다.

통상의 강재에서는 용융 아연 도금한 것과 하지 않은 것 사이의 기계적 성질은 거의 변화가 없으며, 건설공기를 대폭 단축시킬 수 있다.

7) 페인트도장에 의한 색상표현이 가능하다.

용융아연도금 처리 후 주변과의 색채 조화를 이루기 위한 도장이 가능하고 또 장기방식을 기대하는 경우에는 도금위에 도장을 실시하는 것은 내구성을 배가하는 방법이다.

2.2.2 용융 아연 도금 강판의 종류¹⁸⁾

1) 일반 용융 아연 도금 강판

용융 아연 욕조에 냉연강판 또는 열연강판을 담귀 그 표면에 아연 피막을 입힌 것으로 아연 도금층이 두껍고 내식성이 우수하다. 수요가의 희망에 따라 꽃모양의 아연 결정을 만들어 자동차용이나 가전제품용 등에 광범위하게 사용되고 있다.

2) 합금화 아연 도금 강판

아연에 알루미늄을 합금화하면 내식성이 현저히 개선된다는 것은 이전부터 알

려져 있었으나 1970년대에 들어서 미국 베들레헴 스틸사에 의해 Zn+55% Al + 1.6% Si성분계의 합금 도금강판이 개발되었으며 1970년대 후반에는 유럽 및 일본에서 Zn+4.5~5% Al+0.1% Mischmetal 혹은 0.2% Mg 도금강판이 개발되었다. 그 외에 30% Al, 15% Al, 1% Al 등이 상용화되어 있다.

3) 갈판

1970년대 International Lead and Zinc Research Organization에서 개발된 아연-알루미늄 합금 도금 강판으로 Zn + 5% Al계는 내식성이 용융 아연 도금 강판보다 2~3배 우수하고 도장 후 내식성이 우수한 것으로 알려져 있으며 제조 조건은 용융 아연 도금 강판과 거의 동일하지만 점상의 흑점(Black Spot)이 발생하기 쉽다는 문제점이 있다. 란탄(La) 및 세륨(Ce)의 미슈메탈(Mischmetal)은 도금 습윤성을 개선시키고 마그네슘(Mg)은 입계부식에 의한 도금밀착성 열화방지를 위해 첨가하게 된다.

고온다습한 환경에서 비교적 단시간에 흑변하는 단점이 있으며 크로메이트(Chromate) 처리전 코발트(Co), 니켈(Ni) 등을 화학 치환하거나 코발트, 니켈, 철 등의 금속 염수 용액을 분무 처리하는 것이 유효한 것으로 알려져 있다.

4) 갈바륨

미국 베들레헴 스틸사가 1965년경에 개발한 아연-알루미늄 합금 도금 강판으로 특수한 무늬를 갖고 있으며 아연도금과 알루미늄도금의 중간적 성질을 지니고 있다. 이 Zn + 55% Al계의 합금 도금 강판은 아연의 희생 방식 작용과 알루미늄의 부동태 작용을 가미한 것으로 용융 아연 도금 강판에 비해 동일 부착량에서 수배의 내식성을 나타낸다.

도금욕 온도는 600℃ 전후로 용융 아연 도금 강판에 비해 높고 1.6% Si는 소지철과 계면에 형성되는 Fe-Zn-Al 합금층 성장을 억제하여 도금 밀착성을 개선시키기 위해 첨가된다.

5) 크로메이트 처리

용융아연도금된 강판을 크로메이트 처리액(크롬산 용액)에 침지하여 표면에 내식성이 우수한 크로메이트 피막($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 형성시키는 방법이다.

2.2.3 아연도금 강판의 내식성에 대한 이론적 고찰

아연을 전기 도금 또는 용융아연도금한 경우 대기 중에서 우수한 내식성을 나타낸다. 이것은 아연이 대기 오염이 적은 환경에서는 표면에 보호성이 뛰어나고 치밀한 $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ 와 염기성 탄산아연 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 의 피막을 형성하여 아연 자신의 부식이 억제된다. 그리고 아연의 표면에 전해질이 존재할 경우 아연이 용해되어 소지철을 방식하는 희생양극작용을 하여 우수한 내식성을 나타내게 된다¹⁹⁾.

한편 아연 도금강판의 내식성은 대기환경오염물질의 종류 및 오염정도에 따라 다르며 아연 부착량이 많을수록 수명이 길어진다²⁰⁾. 그리고 SO_2 가 많은 공업지대에서는 2~7년, 해염입자가 많은 해안 지대에서는 10~12년, 오염이 없는 전원 지대에서는 15년의 수명을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 그리고 아연도금 강판의 내식성은 대기오염 물질의 종류와 오염 정도에 따라 다르며 대기 중에서 아연 부식 생성물의 생성과정은 Fig. 2.19과 같다²¹⁾.

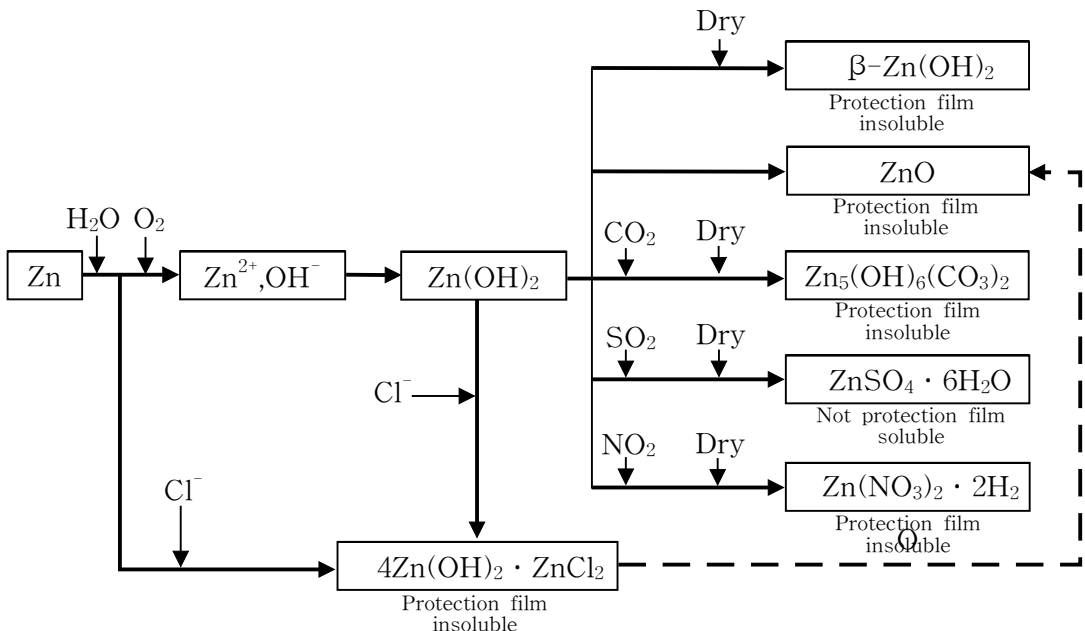


Fig. 2.19 Generation mechanism of Zn protection film.

Fig. 2.19에서 알 수 있듯이 SO_2 가 많은 대기 환경에서는 아연 표면에 형성된 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 SO_2 와 반응해서 수용성의 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하고 이것이 비바람에 의해서 유실되기 때문에 심하게 부식된다. 또한 NO_2 가 존재할 경우 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 보호 피막을 형성하고 SO_2 가 존재하는 공업 지대에 비해서 부식속도는 현저하게 줄어든다. 그리고 해염 입자가 많은 해안지대에서는 $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ 가 생성되고 동시에 ZnO 가 대량으로 생성되어 이것이 결정질의 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 중에 분산해서 분말화 되기 때문에 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 보호 피막의 역할이 저하되어 부식 속도는 비교적 큰 편이다. 그러나 해수중에서는 칼슘염과 마그네슘염의 작용으로 시간의 경과에 따라 부식 속도는 점차 감소하게 된다.

1) pH에 따른 Zn의 부식 속도와 반응식

Zn은 양쪽성 금속으로써 Fig. 2. 20에서 알 수 있듯이 산성과 알칼리 용액에서 부식성이 크며 중성 용액에서 비교적 내식성이 양호한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 알칼리 용액보다 산성 용액에서 부식속도가 더욱 큰 경향을 나타내고 있다. 그리고 산성, 중성 및 알칼리 용액에서의 반응식은 다음과 같다.

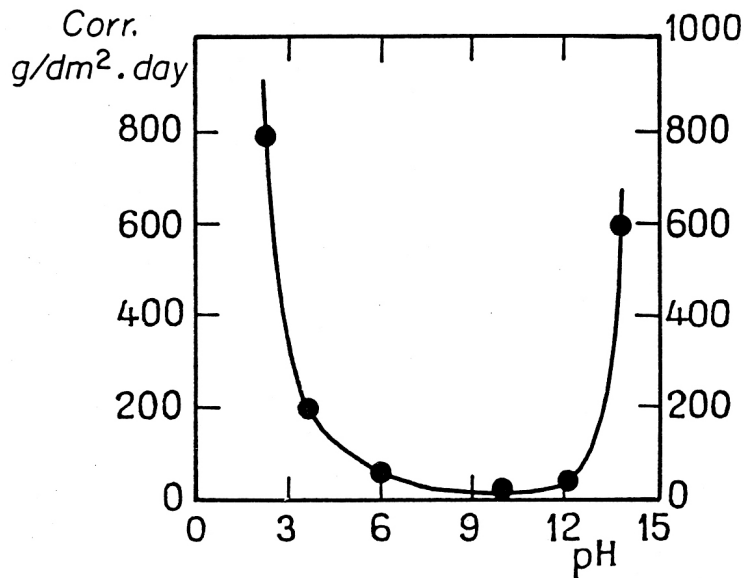
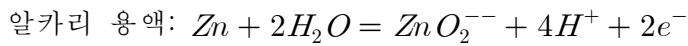
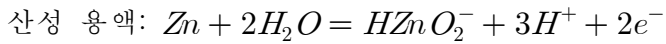
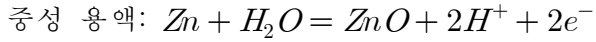
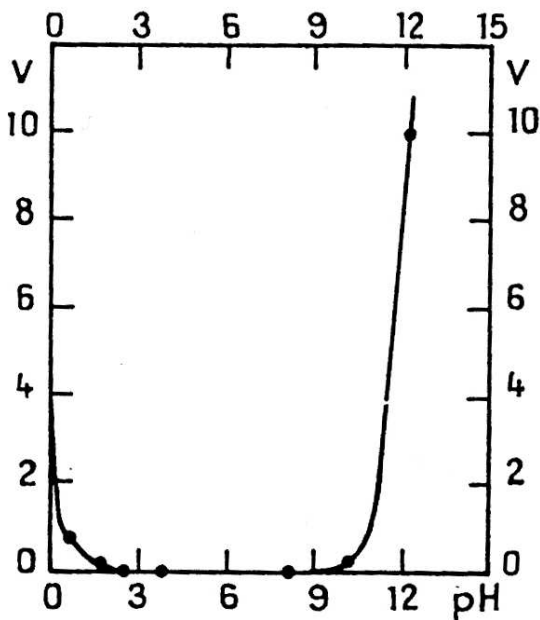
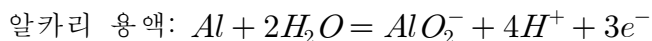
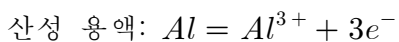
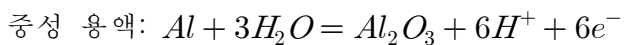


Fig. 2.20 Influence of pH on the corrosion rate of zinc.

2) pH에 따른 Al의 부식 속도와 반응식

알루미늄 역시 양쪽성 금속으로써 Fig. 2.21에서 알 수 있듯이 산성과 알칼리 용액에서 부식속도가 비교적 크며 중성용액에서는 내식성이 양호한 경향을 나타내고 있다. 알루미늄은 아연과는 반대로 산성보다 알칼리 용액에서 오히려 부식속도가 큰 경향을 나타내고 있음을 알 수 있으며 각 용액에서의 반응식은 다음과 같다.



(V, corrosion rate in $mg/dm^2 h$)

Fig. 2.21 Influence of pH on the corrosion rate of aluminium.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1 실험 목적 및 배경

용융아연도금 강판은 아연이 철의 표면에 확산 침투하면서 표면에 피막을 형성하여 아연의 희생양극 작용으로 아연은 부식되고 철은 방식되는 성질을 이용함으로써 철강의 부식을 방지할 목적으로 발달하였고 갈바륨 강판은 아연의 희생양극 작용과 알루미늄의 치밀한 산화막 형성의 두 가지 장점을 활용할 목적으로 발달하였다.

최근에는 용융아연도금 강판의 외관 및 아연 자체의 내식성을 향상시킬 목적으로 크로메이트 처리가 실시되고 있다.

용융아연도금 강판을 크롬산 화합물 및 산을 함유한 용액에 침적 시키면 크로메이트 피막을 얻을 수 있다. 이 피막은 용액 중에서 아연이 용해될 때에 발생하는 수소에 따라 크롬산이 환원되고 생성된 3가 크롬(수산화크롬)과 크롬산이 결합되어 겔 형태의 수화물로 되어 아연 표면에 생기는 것으로 크롬산 크롬의 수화물($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)이다²²⁾.

본 연구에서 사용된 용융 아연 도금 강판으로는 순 아연 도금 강판, 갈바륨 도금 강판, 순 아연 도금 강판에 크로메이트 처리를 한 것을 선택하여 용융 아연 도금 강판의 종류와 전해질의 차이(해수, 산성 용액, 알칼리 용액)에 따른 내식성의 변화를 알아보기 위해 직류 분극 저항법, 사이클릭 볼타모그램 및 교류 임피던스법을 함께 병용하여 전기 화학적 내식성 평가를 시도하였다. 그리고 분극 곡선 실험 전, 후 광학 현미경 및 SEM 사진을 통해 용융 아연 도금 강판의 표면 변화를 비교, 고찰 하였다.

3.2 실험 방법

본 실험에 사용된 용융아연도금육의 조성과 온도 및 크로메이트 처리액의 조성은 Table 3.1과 같다. Table 3.1에서 알 수 있듯이 용융아연도금육은 0.2% Al과 그외 Cu, Sn, Si의 미량 성분이 함유되어 있고 갈바륨 도금 육은 Al이 54~58%

이며 Cu, Sn, Pb의 성분이 미량 함유되어있으며 소지철과 Zn-Al 용융합금의 격렬한 화학 반응을 억제시키기 위해 Si가 2% 가량 첨가되어 진다. 그리고 크로메이트 액의 조성은 6가 크롬 용액이 1% 용액으로 되어있으며 그리고 크로메이트 처리액의 처리는 철판의 최고 온도는 60℃였다.

Table 3.1 Chemical Composition of galvanizing bath, galvalume bath and Chromate treatment slolution.

1. Galvanizing bath (GI)						
	Chemical Composition (wt%)					Temperature (。 K)
Elements	Al	Zn	Pb	Fe	Si, Cu, Sn	733±5
Zn-0.2% Al alloy	0.13～0.3	Bal.	>0.07	>0.1	Trace	
2. Galvarlume bath (GL)						
	Chemical Composition (wt%)					Temperature (。 K)
Elements	Al	Zn	Si	Fe	Cu, Sn	873±5
55% Al-Zn alloy	54～58	40～43	>2.0	>0.5	Trace	
3.Chromate treatment solution (Chro.)						
Item	outer color	pH4	S.G (20℃)	Total chromium 1%solution	Cr ⁺⁶ (1%)	
	dark brown	1.6～2.5	1.125～1.165	25.0～35.0	15.0～19.0	

한편 상기의 용융아연 도금욕에서 표면 처리된 용융아연도금 강판 시험편 (이하 GI)과 갈바륨 용액에서 표면 처리된 시험편 (이하 GL) 및 크로메이트 표면 처리된 시험편 (이하 Chro.)의 3종류를 채택하여 표면적 1cm²로 한 시험편을 제작하였다.

시험편은 가로 2cm, 세로 3cm의 시험편을 만든 후 시험편 윗부분 가장자리에 구멍을 뚫고 시험편을 동선에 연결한 후 노출면적을 1cm²만 남기고 나머지는 에폭시로 절연시켜 측정용 시험편을 제작하였다. 제작된 시험편은 해수 용액, 1% H₂SO₄ 용액 및 1% NaOH 용액에서 유동 시키면서 부식전위의 변화 및 양극, 음극 분극곡선을 측정하였으며, 또한 사이클릭 볼타메트릭 선도 변화와 임피던스를

측정하였다(Won.A. Tech. CMS-100). 그리고 분극 곡선 전, 후의 표면을 영상현미경 및 SEM 사진으로 비교 고찰 하였다. 용액의 유동은 3cm/s로 하였으며 PIV(Particle Image Velocimetry)로 측정하였다.

3.3 실험 결과 및 고찰

3.3.1 해수 용액에서의 내식성 비교 고찰

Fig. 3.1은 해수에서 용융아연도금 강판(GI), 갈바륨 강판(GL), 크로메이트 처리한 용융아연도금 강판(Chro.)의 부식전위 변화를 나타내고 있다.

해수 용액에서 GI의 부식전위가 가장 귀한 값을 나타내고 있으며 GL, Chro.는 GI보다 낮은 부식전위 값을 나타내었다.

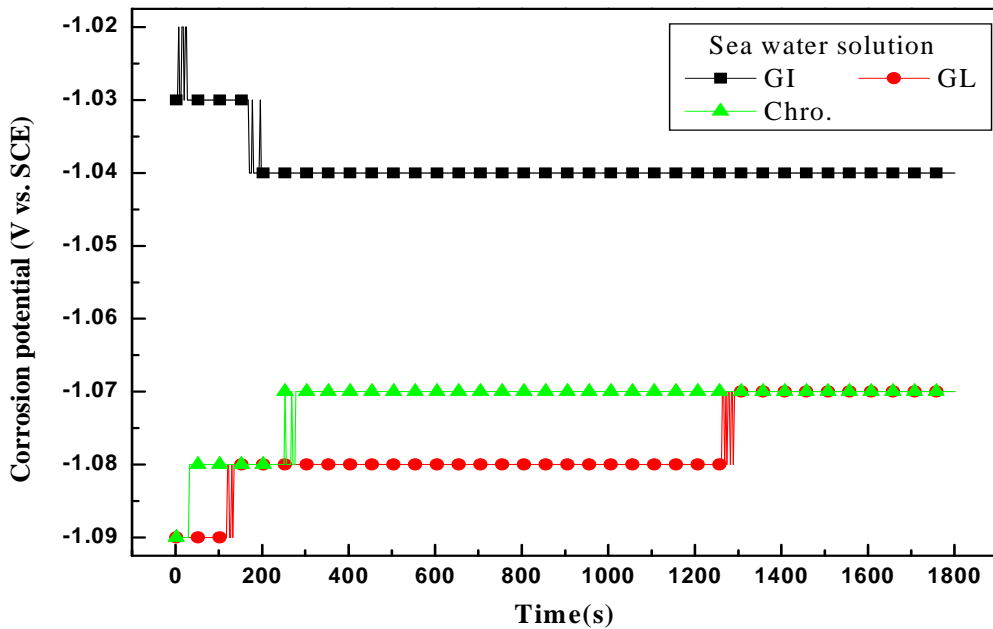


Fig. 3.1 Variation of corrosion potential in sea water solution.

Fig. 3.2는 해수 용액에서 GI, GL, Chor.의 분극곡선을 보여주고 있다.

해수 용액에서 부동태 전류밀도 및 확산한계 전류밀도는 GI가 가장 적은 값을 보여주고 있으나 활성태 영역의 전위 값은 가장 낮은 것을 알 수 있다. GL은 부동태 전류밀도와 확산한계 전류밀도가 큰 값을 나타내고 있다.

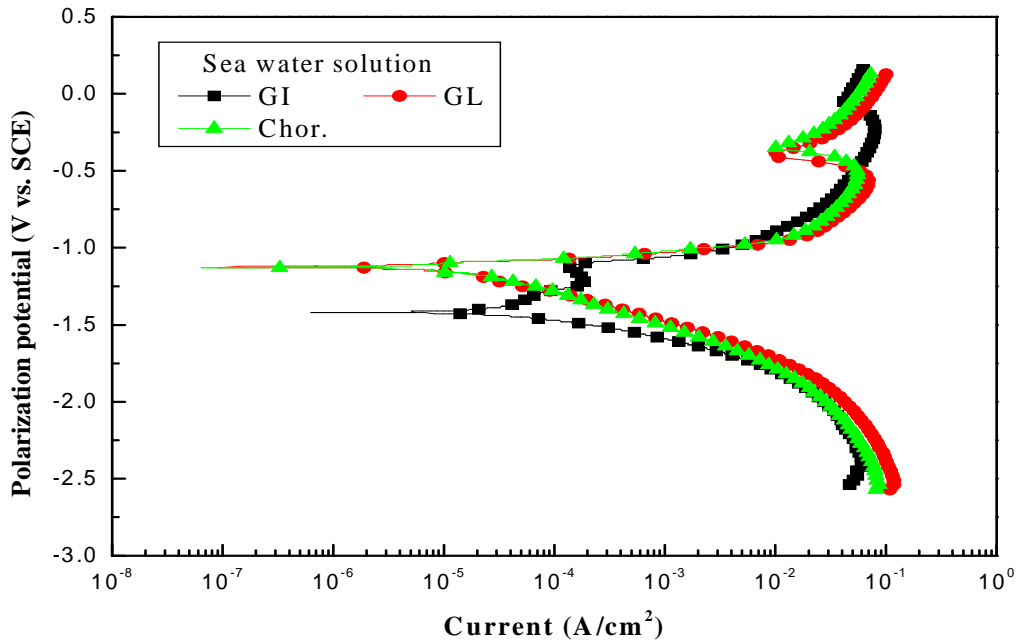


Fig. 3.2 Anode and cathode polarization curves in sea water solution.

Fig. 3.3, Fig. 3.4, Fig. 3.5는 해수 용액에서 GI, GL, Chor. 시험편의 1, 15, 30번째 사이클릭 볼타모그램을 나타내고 있다.

GI의 경우 사이클 횟수가 증가할수록 사이클 그래프가 왼쪽으로 이행하면서 공급 전류밀도 값이 점차 적어지는 것을 알 수 있다. GL의 경우도 GI와 마찬가지로 사이클 횟수가 증가함에 따라 그래프가 왼쪽으로 이행하는 것을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가 할수록 GI 시험편 표면의 산화물이 치밀하게 생성되어 저항분극이 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. Chro. 시험편의 경우에는 GI와 GL과 달리 사이클 횟수의 증가에 따른 그래프 이행이 크게 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가해도 부식에 의한 부식 생성물이 표면에 흡착되지 않고 있음을 나타내는 것이라고 사료된다.

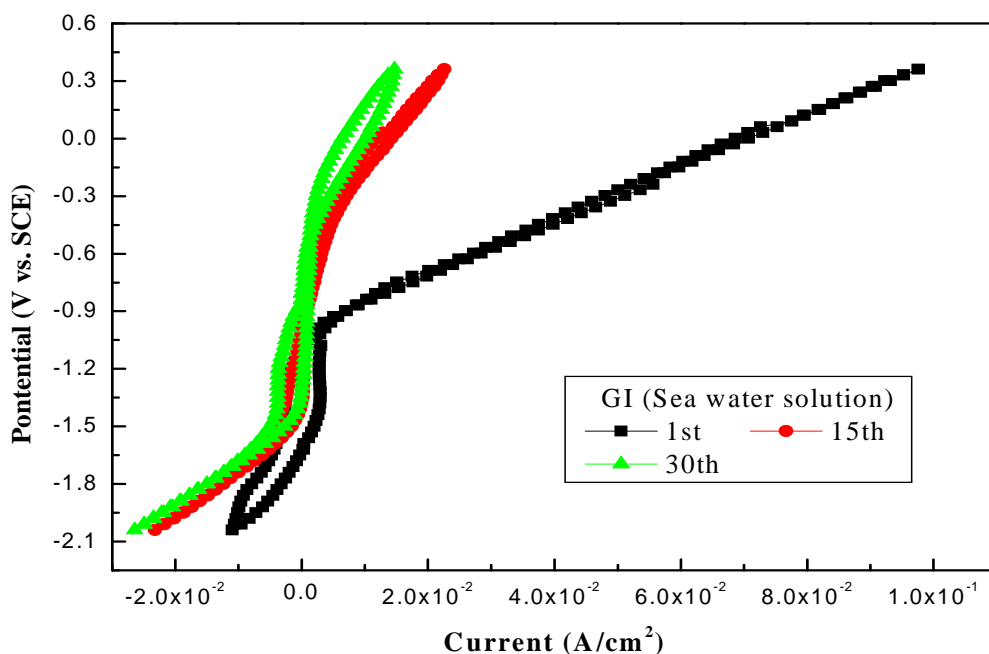


Fig. 3.3 Variation of Cyclic voltammogram of GI in sea water solution.

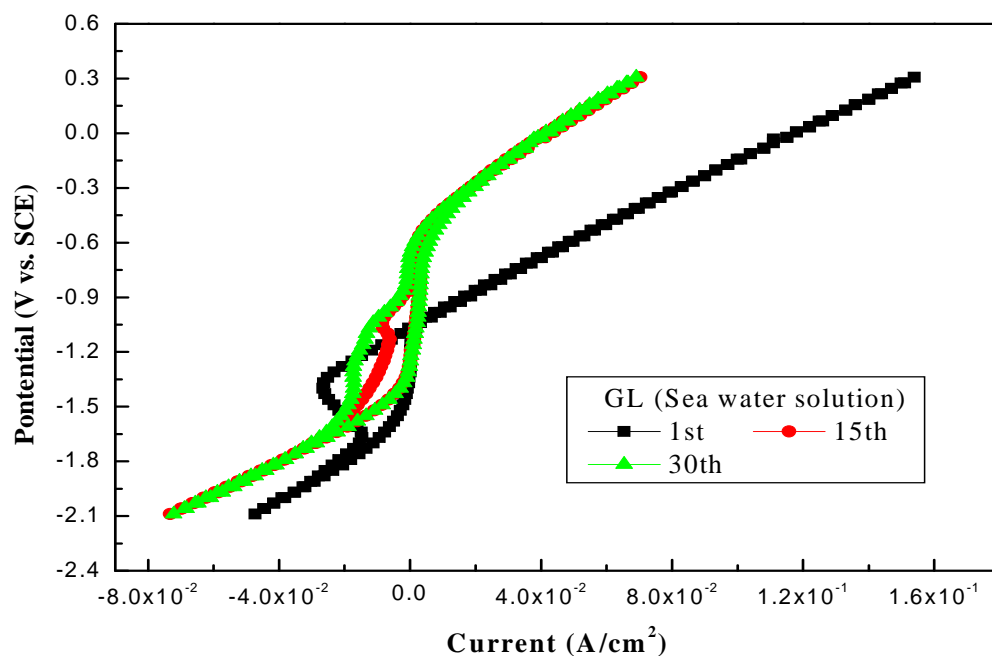


Fig. 3.4 Variation of Cyclic voltammogram of GL in sea water solution.

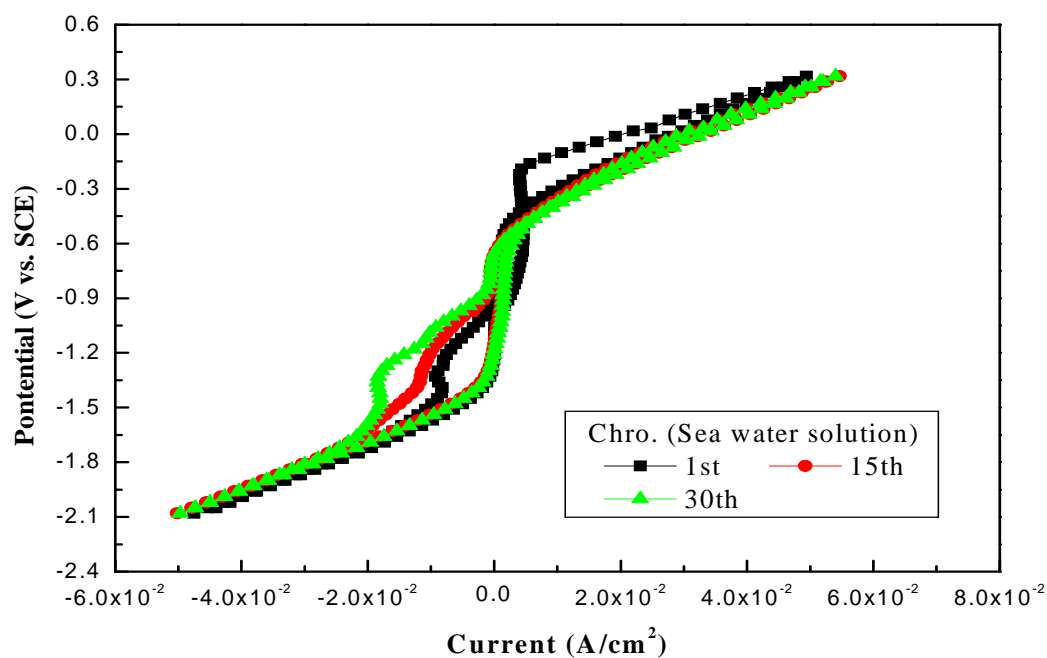


Fig. 3.5 Variation of Cyclic voltammogram of Chro. in sea water solution.

Fig. 3.6, Fig. 3.7, Fig. 3.8은 1, 15, 30번째의 각 사이클에 대한 GI, GL, Chor. 시험편들의 사이클릭 볼타모그램을 비교한 그래프이다.

첫 번째 사이클에서는 Chro.가 가장 왼쪽에 위치하고 있으며 GL이 가장 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. 즉 Chro.가 일정 분극전위에 대한 공급전류밀도가 가장 적은 값을 나타내고 있으며 GL의 경우가 가장 큰 값의 공급전류밀도를 나타내고 있음을 보여주고 있다.

15번째, 30번째 사이클에서는 GI의 시험편이 가장 왼쪽의 위치에 있음을 알 수 있는데 이것은 분극시에 형성된 표면의 산화막에 의해서 저항 분극이 증대 하였기 때문으로 사료된다.

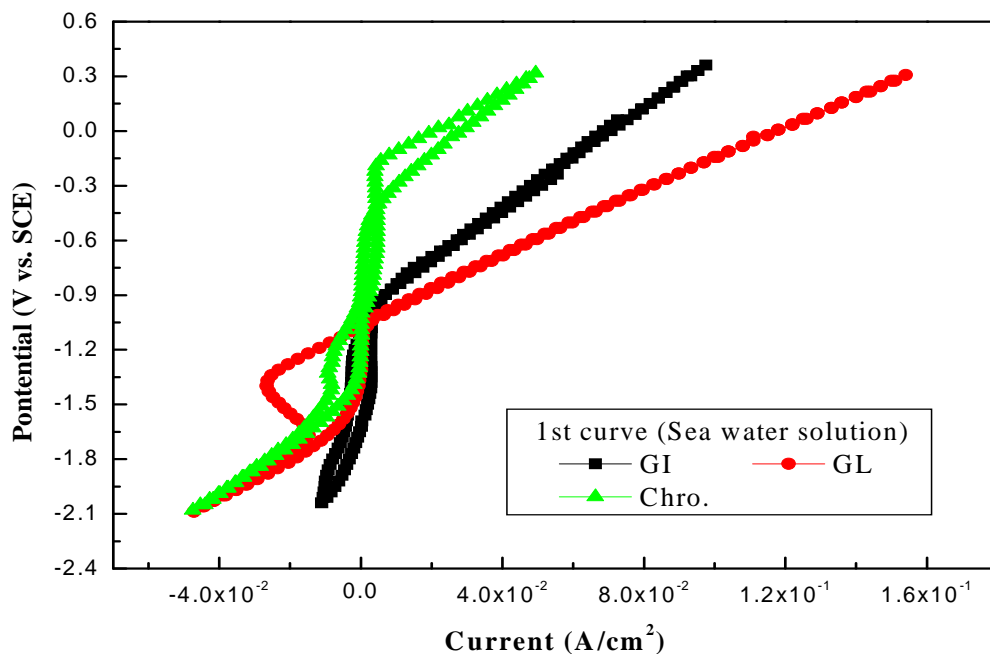


Fig. 3.6 1st cyclic voltammogram of GI, GL and Chor. in sea water solution.

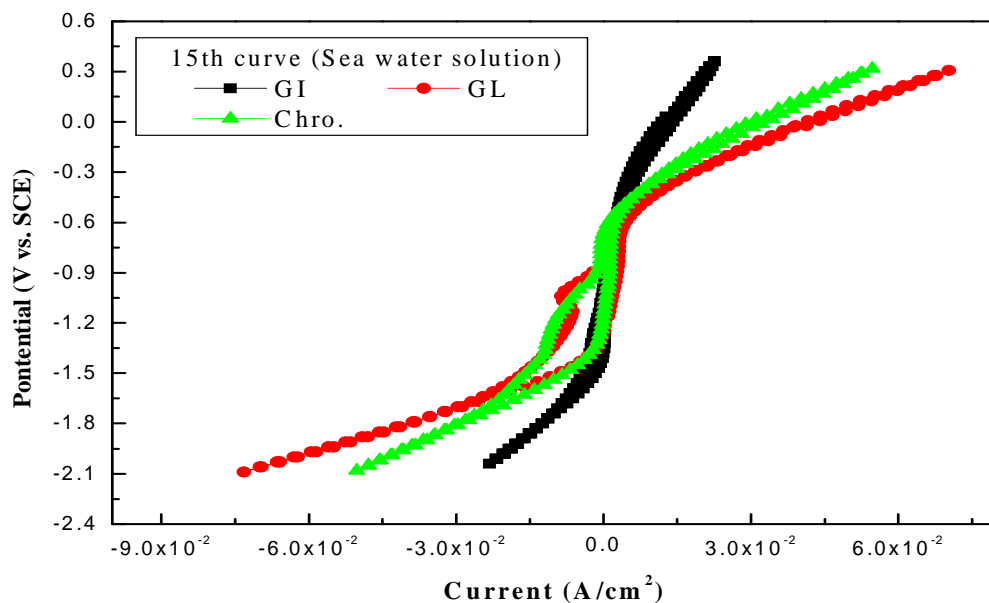


Fig. 3.7 15th cyclic voltammogram of GI, GL and Chor. in sea water solution.

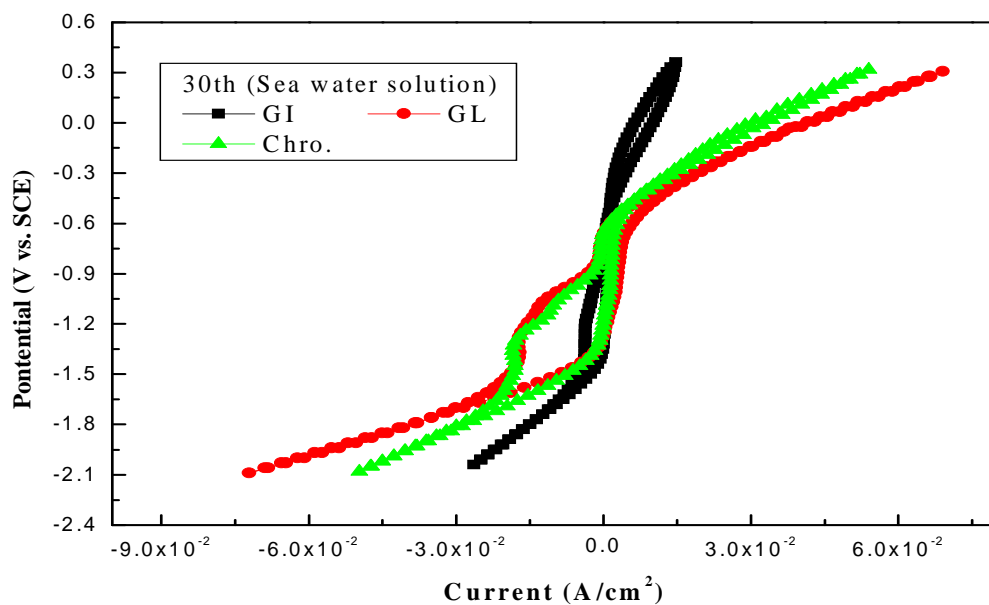


Fig. 3.8 30th cyclic voltammogram of GI, GL and Chor. in sea water solution.

Fig. 3.9는 해수에서 임피던스 측정에 의한 bode plots을 보여주고 있다.

10mHz에서의 임피던스 값은 GI의 값이 가장 크게 나타났으며 GL과 Chro.은 비슷한 임피던스 값을 나타내었다. 해수용액에서 GL의 경우 부식에 의해 표면에 형성된 산화막에 의해서 임피던스 값이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

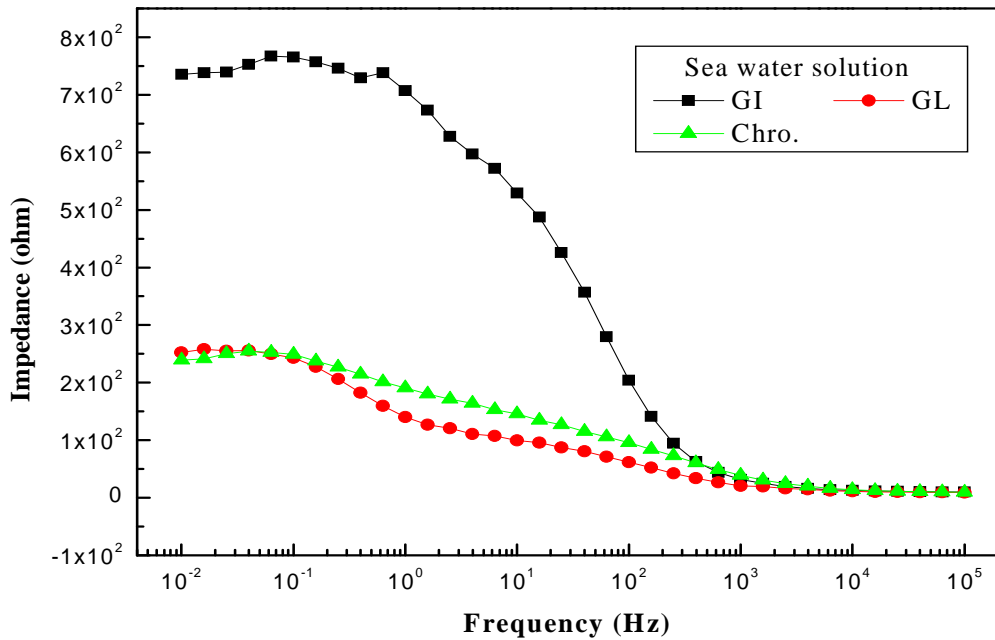


Fig. 3.9 Variation of bode plots of GI, GL, and Chro. impedance in sea water solution.

Photo. 3.1은 광학현미경으로 해수에서 양극 분극 실험한 시험편의 실험 전, 후의 표면 상태를 보여주고 있다.

GI의 실험 전 사진을 보면 조대한 Zn 부화 수지상 조직을 보이고 있으나 실험 후 부화 수지상 조직이 부식되면서 산화 피막이 생성되어 표면에 평활한 형태를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

갈바륨 강판의 경우 Al-Zn합금용액이 소지강판과 격렬한 합금반응을 일으키는 것을 억제하기 위하여 Si을 약 1.6% 첨가함으로서 갈바륨 도금욕의 조성 55%Al- 43.4%Zn-1.6%Si으로 결정되어 오늘에 이르렀으며 내구성 향상 및 스펡클 크기 조절 등의 목적에 따라 극미량의 다른 원소를 첨가하기도 한다. 강판이 도금욕을 통과한 후 쿨러에서 급냉되는 동안 부피비로 약 80%의 Al조성을 가진 수지상정이 먼저 고체로 응고되고, 냉각이 계속되면서 수지상정은 성장하며 잔존하는 액상에는 아연이 다량 함유하게 된다. 이 잔존 액상은 수지상의 가지 사이에서 최종 응고되며 도금층의 상층은 약 80%의 Al-rich 수지상정을 보이고 하층은 약 19%의 Zn-rich의 두 층으로 나뉘지게 된다²³⁾.

GL의 실험 전 사진을 보면 Al-rich의 수지상 결정이 보이며 그 사이로 검은 색의 Zn-rich가 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 분극 실험 후에는 Al의 수지상 결정에 산화피막이 미량 형성되어 있는 것을 알 수 있으며 Zn-rich에도 산화 피막이 생성된 것을 알 수 있지만 양극 분극에 의한 부식으로 인한 산화피막 층이 두껍지 않음을 알 수 있다.

용융아연도금 강판에 크로메이트 처리를 할 경우 아연은 도금 액중에서 용해 확산되어 크로메이트 피막중에서는 거의 용해되지 않는다. 이 피막을 적당한 정도로 건조하여 수분을 없애면 미세한 균열이 있는 상태로 경도가 있는 피막이 된다. Chro.의 300배의 저배율에서 미세 균열을 볼 수 없지만 후에 언급할 2000 배율의 SEM 사진에서는 미세 균열을 확인 할 수 있다.

Chro.의 경우 실험 전, 후의 표면 양상은 큰 차이가 없음을 알 수 있으며 표면에 다소의 산화 피막이 형성되었음을 알 수 있다. Chro.는 양극 분극시에 표면의 크롬 산화막이 더욱 치밀하게 형성되기 때문으로 사료된다.

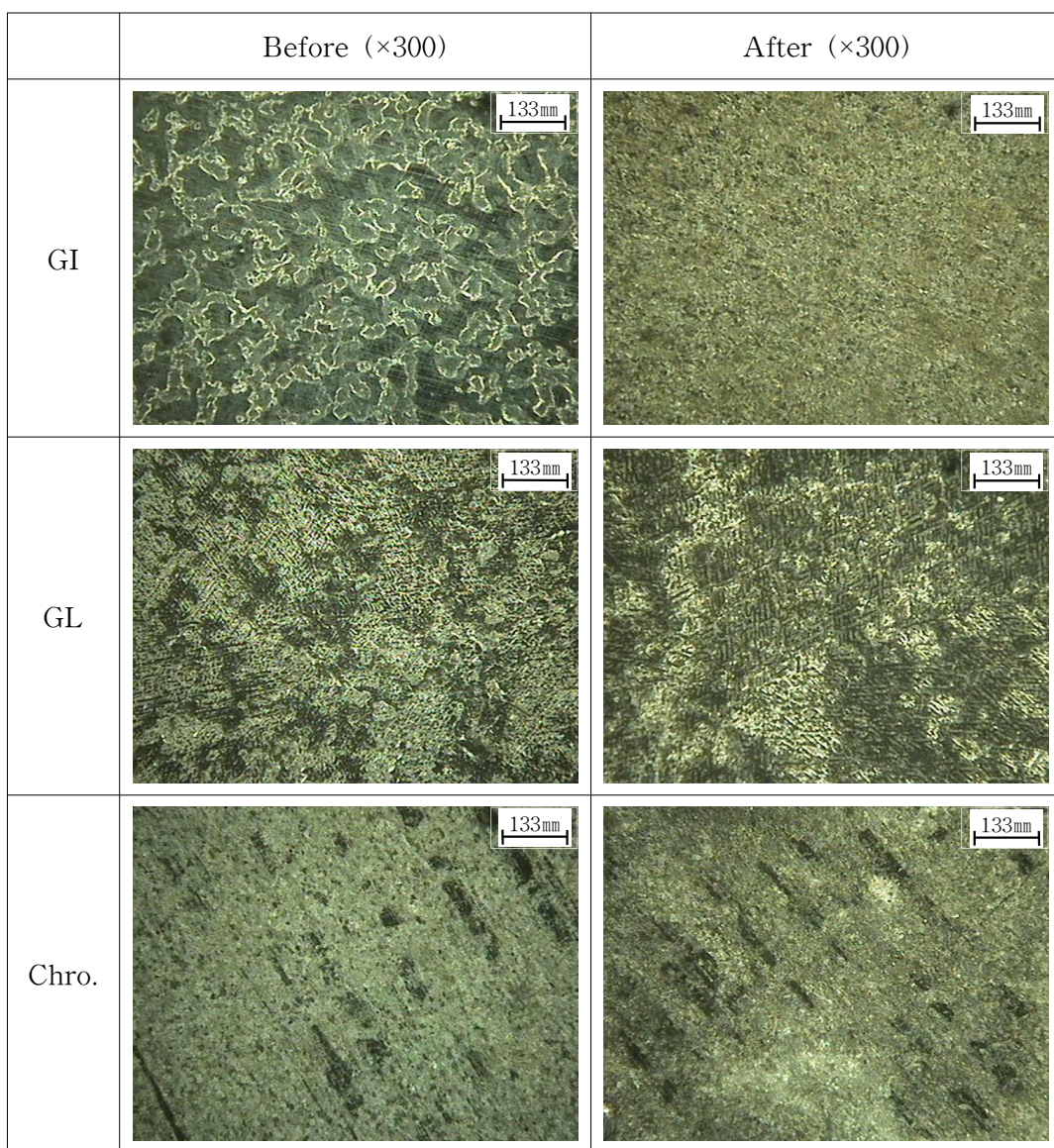


Photo. 3.1 Variation of surface morphology by image microscope after polarization measurement in sea water solution.

Photo. 3.2은 SEM으로 해수에서 분극 실험한 시험편의 실험 전, 후의 표면 상태를 보여주고 있다.

GI는 조대한 Zn 부화 수지상 조직으로 되어 있으며 실험 전 SEM 사진을 보면 부화 수지상 조직에 미세 크랙이 있는 것을 알 수 있다.

해수에서 분극 측정 후 사진을 보면 부화 수지상 위로 물결무늬 모양으로 산화 피막이 비교적 치밀하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

GL의 분극 실험 전 SEM 사진을 보면 Al-rich 층의 미세 수지상정이 잘 보여지고 있다.

해수 용액에서 분극 측정 후 사진을 보면 산화 피막에 의해 수지상정이 덮여지지 않은 것을 알 수 있다. 이는 산화피막의 생성이 되지 않은 Zn이 국부적으로 용해되었기 때문으로 보여진다.

Chro.의 분극 실험 전 SEM 사진을 보면 영상현미경 300배율에서는 보여지지 않던 미세한 수지상의 크롬 산화막이 2000배율에서는 확연히 나타난 것을 알 수 있다.

그리고 분극 후의 표면에서는 수지상의 오목, 볼록이 더욱 현저하게 나타나고 있음을 알 수 있으며 이것은 분극시에 원래의 크롬 산화막이 형성된 부위가 더욱 크롬 산화막이 중첩되었기 때문으로 사료된다.

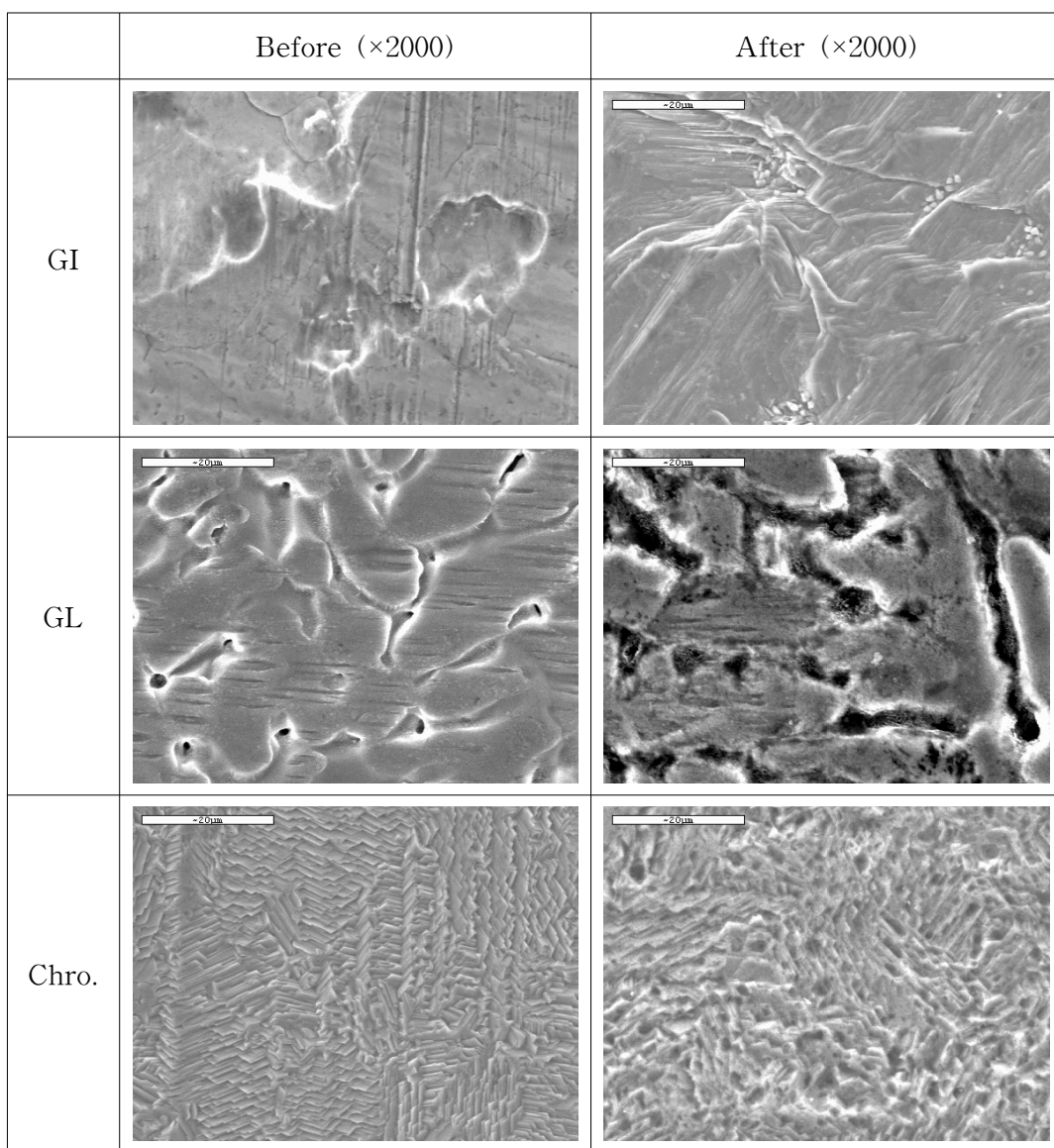


Photo. 3.2 Variation of surface morphology by SEM after polarization measurement in sea water solution.

3.3.2 1% H₂SO₄ 용액에서의 내식성 비교 고찰

Fig. 3.10은 1% H₂SO₄ 용액에서 GI, GL 및 Chro.의 부식전위 변화를 보여주고 있다.

1% H₂SO₄ 용액에서는 해수에서는 반대로 GI의 부식전위가 비한 값을 나타냈으며 GL, Chro.의 부식전위가 귀한 값을 나타내었다.

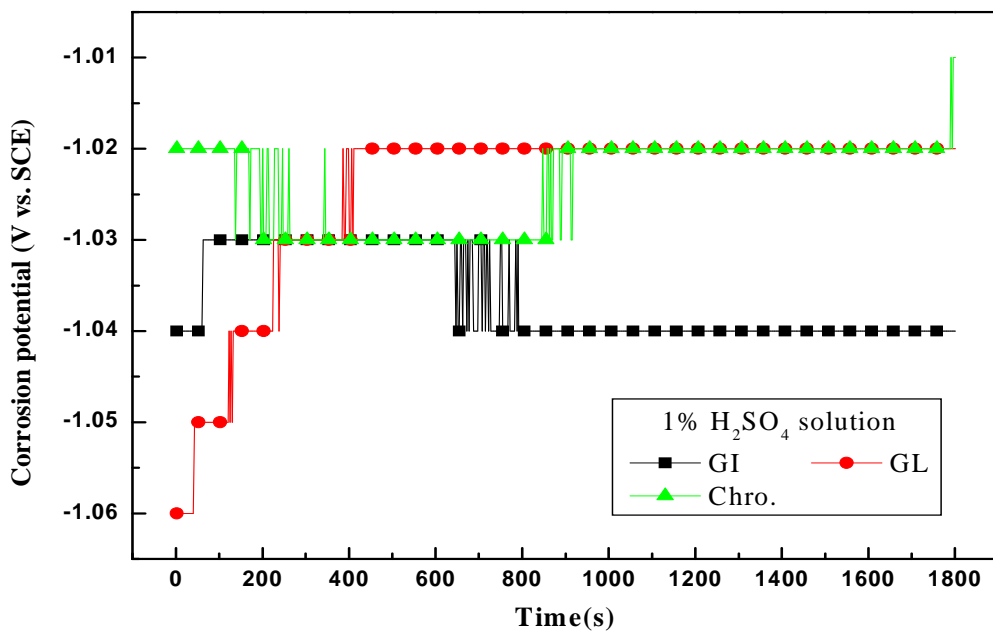


Fig. 3.10 Variation of corrosion potential in 1% H₂SO₄ solution.

Fig. 3.11은 1% H_2SO_4 용액에서의 GI, GL, Chro. 분극곡선을 보여주고 있다.

1% H_2SO_4 용액에서는 해수와 다르게 Chor.의 부동태 전류밀도와 확산한계 전류밀도가 가장 적었으며 해수에서 부동태전류밀도와 확산한계 전류밀도가 가장 적었던 GI가 1% H_2SO_4 용액에서는 가장 큰 값을 나타내었다.

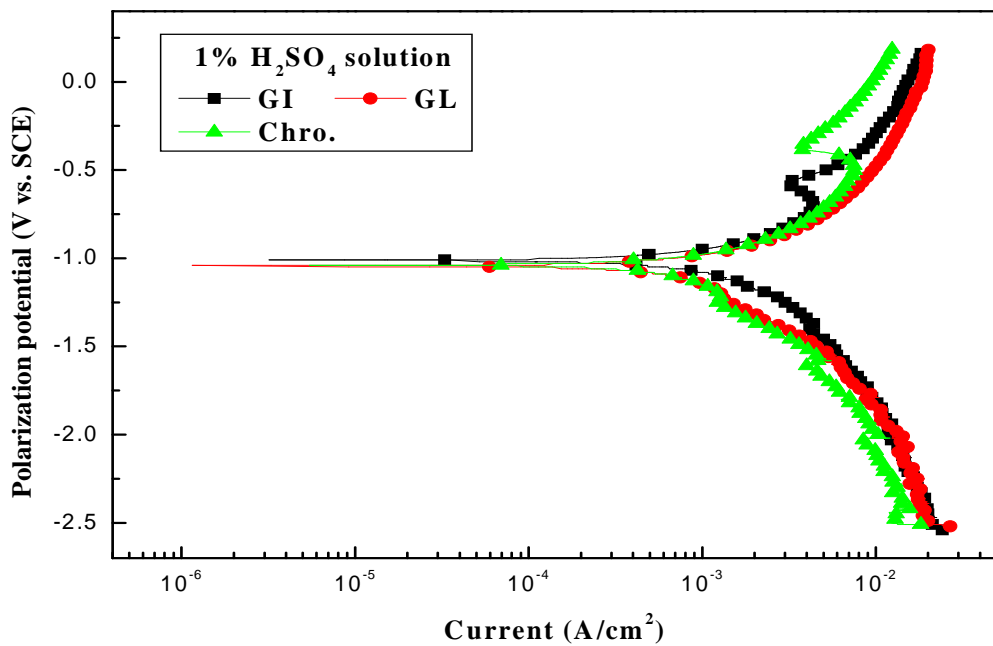


Fig. 3.11 Anode and cathode polarization curves in 1% H_2SO_4 solution.

Fig. 3.12, Fig. 3.13, Fig. 3.14는 1% H_2SO_4 용액에서 GI, GL, Chro. 시험편의 사이클릭 볼타모그램을 나타내고 있다.

GI, GL, Chro. 시험편 모두 사이클 횟수가 증가할수록 사이클릭 볼타모그램이 왼쪽으로 이행하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 Chro. 시험편은 왼쪽으로 이행하였으나 해수에서의 Chro. 시험편과 같이 이행 폭은 크게 나타나지 않았다.

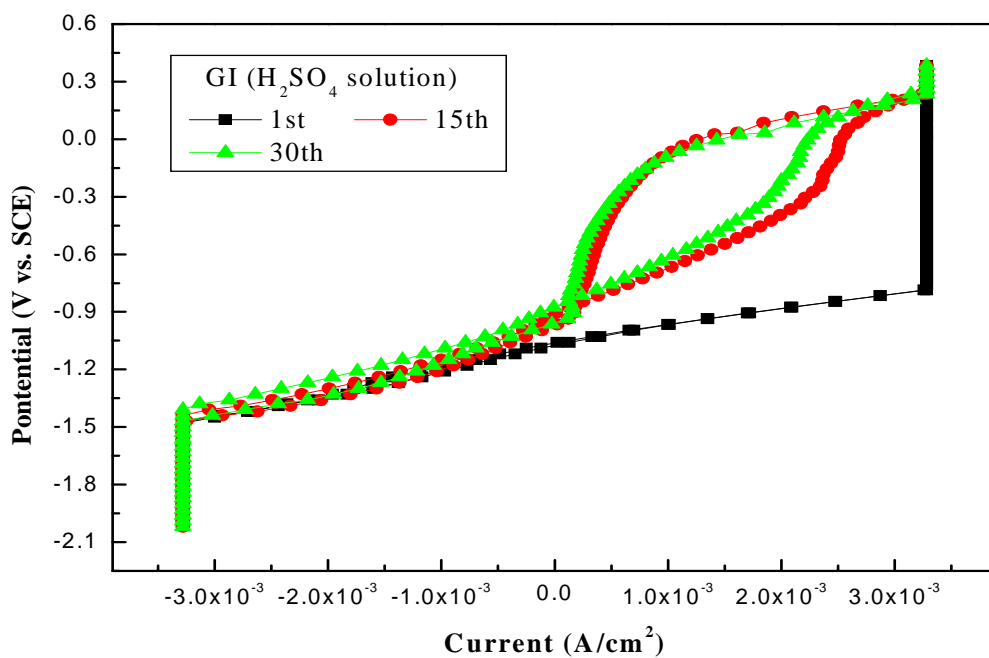


Fig. 3.12 Variation of cyclic voltammogram of GI in 1% H_2SO_4 solution.

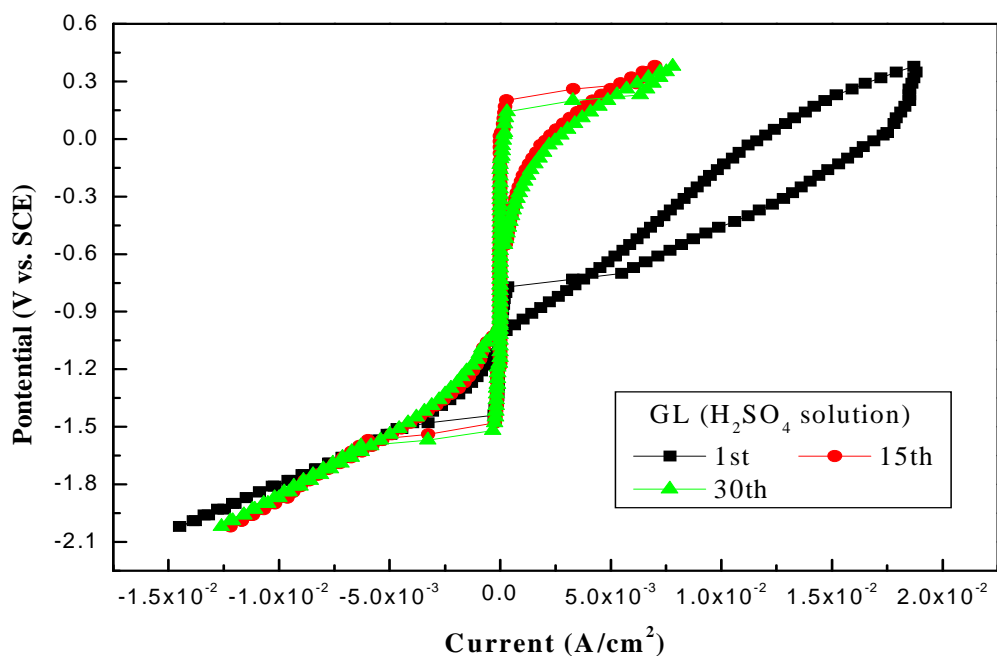


Fig. 3.13 Variation of cyclic voltammogram of GL in 1% H_2SO_4 solution.

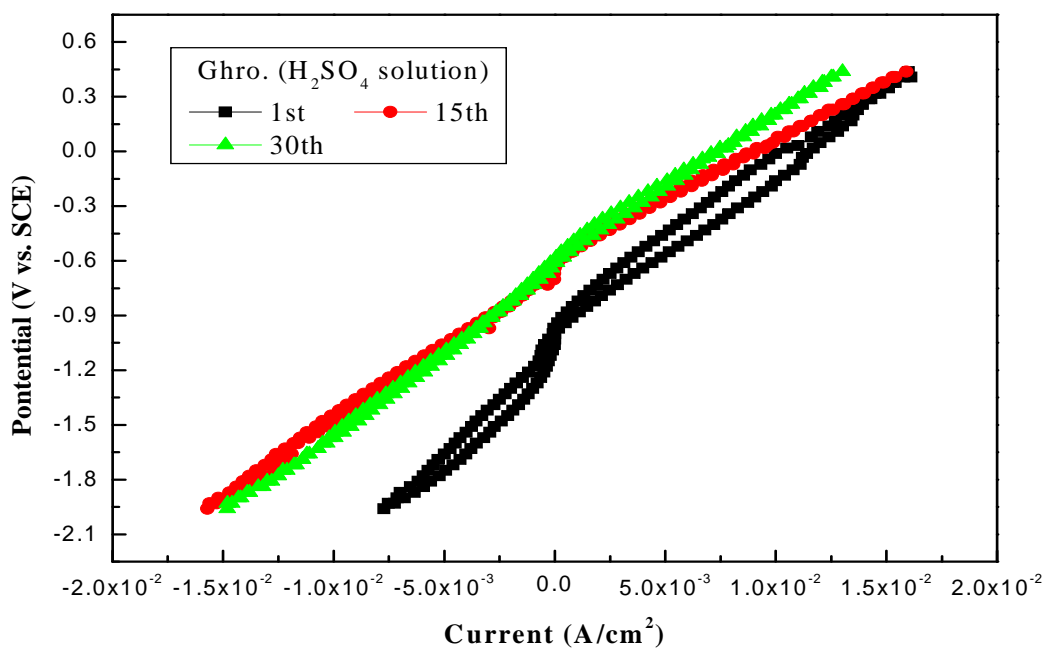


Fig. 3.14 Variation of cyclic voltammogram of Chro. in 1% H_2SO_4 solution.

Fig. 3.15, Fig. 3.16, Fig. 3.17은 1, 15, 30번째의 각 사이클에서 GI, GL, Chor. 시험편들의 사이클릭 볼타모그램을 비교한 그래프이다.

첫 번째 사이클에서의 사이클릭 볼타모그램을 보면 GL이 가장 오른쪽으로 기울고 있으며 따라서 일정 분극전위에 대한 공급전류밀도는 큰 전류 값을 나타내고 있으며 GI가 가장 적은 전류값을 나타내고 있었지만 15번째 사이클과 30번째 사이클에서는 .GL의 전류값이 가장 적어지는 것을 알 수 있다.

이것은 사이클의 횟수가 증가함에 따라 GL 시험편의 표면에 치밀한 부동태 피막의 형성에 의한 것으로 사료된다.

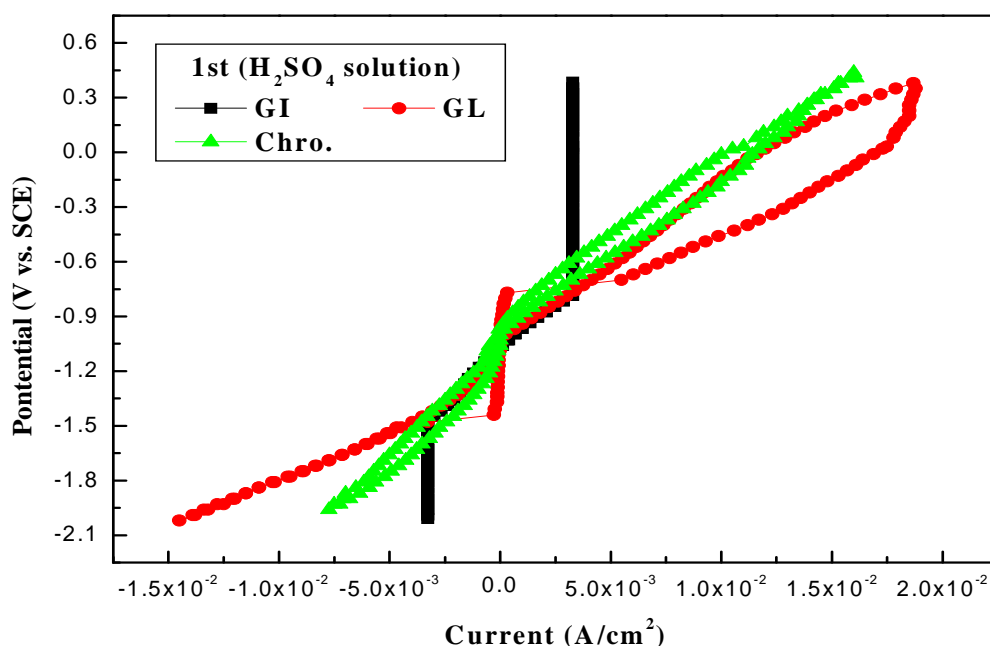


Fig. 3.15 1st cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% H₂SO₄ solution.

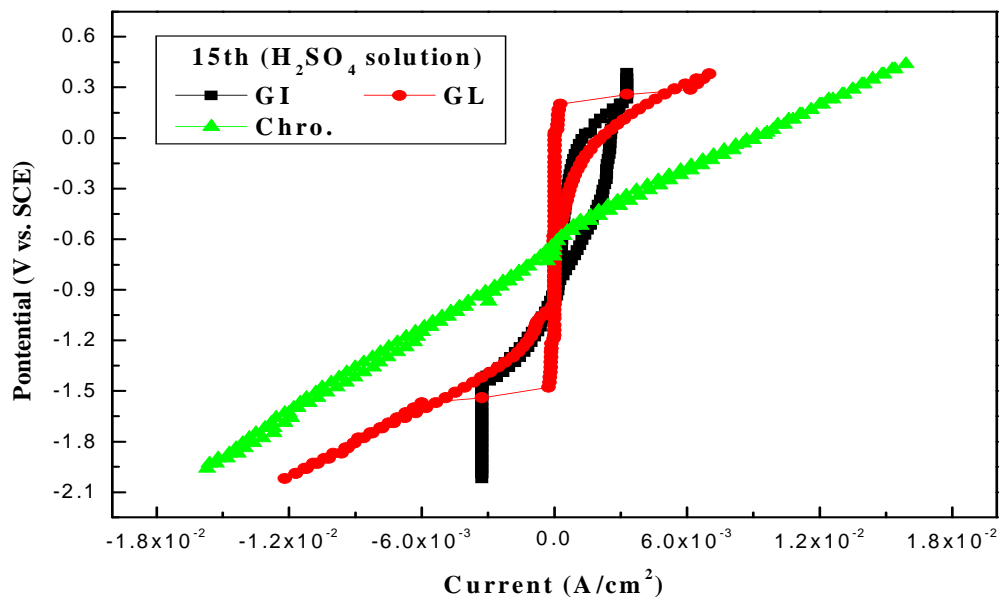


Fig. 3.16 15th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% H_2SO_4 solution.

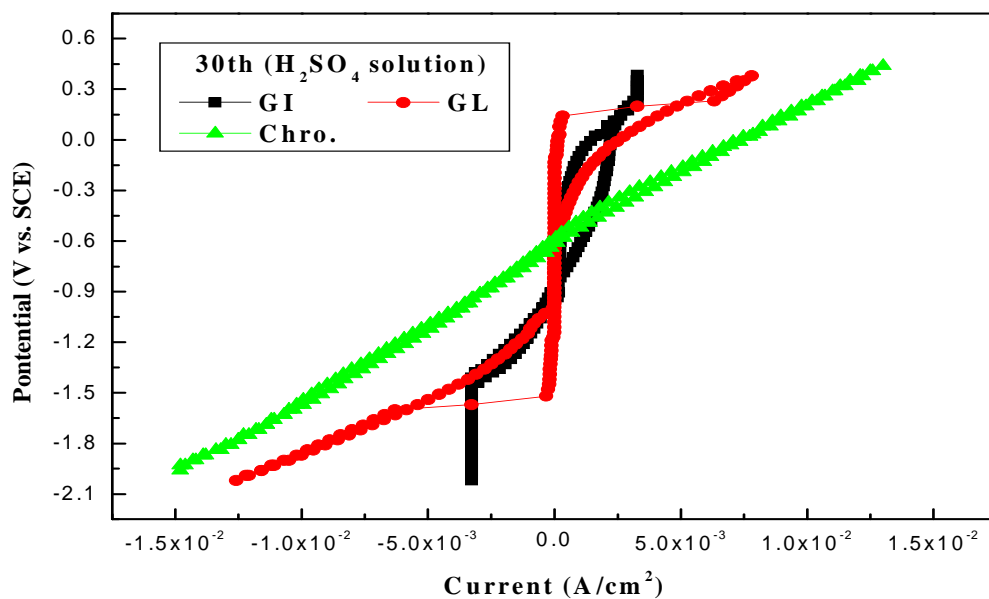


Fig. 3.17 30th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% H_2SO_4 solution.

Fig. 3.18은 1% H_2SO_4 용액에서의 임피던스를 측정한 그래프이다. 1% H_2SO_4 용액에서도 해수와 마찬가지로 10mHz에서의 GI의 임피던스 값이 가장 높았으며 그 다음으로 GL의 임피던스 값이 높았고 Chor.의 임피던스 값이 가장 낮게 나타났다. 따라서 GI 표면의 부식생성물이 임피던스 값에 크게 영향을 미친 것으로 사료된다.

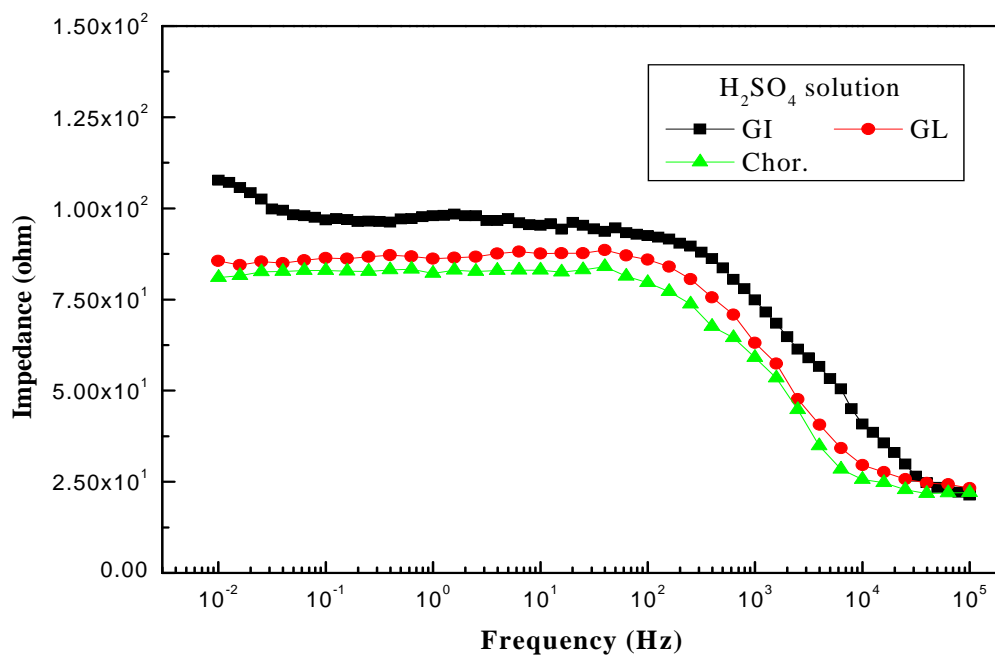


Fig. 3.18 Variation of bode plots of GI, GL and Chor. in 1% H_2SO_4 solution.

Photo. 3.3은 1% H_2SO_4 용액에서 분극 실험한 시험편의 실험 전, 후 사진을 영상 현미경으로 측정한 것이다.

GI의 분극 실험 후 사진을 보면 해수 용액과 마찬가지로 양분극시에 부식에 의한 산화막이 시험편 전면에 두껍게 형성되어 있음을 알 수 있으며 산화 피막에 미세한 크랙이 있는 것을 볼 수 있다.

GL의 분극 실험 후 사진에서도 Al-rich 수지상 결정층과 Zn-rich 층에 산화 피막이 두껍게 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

Chro.의 분극 실험 전, 후 사진을 비교해 보면 역시 해수에서 분극을 측정한 Chro.의 표면보다 두꺼운 산화 피막이 형성되어 있음을 알 수 있다.

Photo. 3.4는 SEM으로 1% H_2SO_4 용액에서 분극 실험한 시험편의 실험 전, 후의 표면 상태를 보여주고 있다.

1% H_2SO_4 용액에서의 분극 측정 실험 후 SEM 사진을 보면 GI, GL, Chro. 모두 해수 용액보다 표면의 부식에 의한 산화막이 더 많이 형성된 것을 알 수 있다.

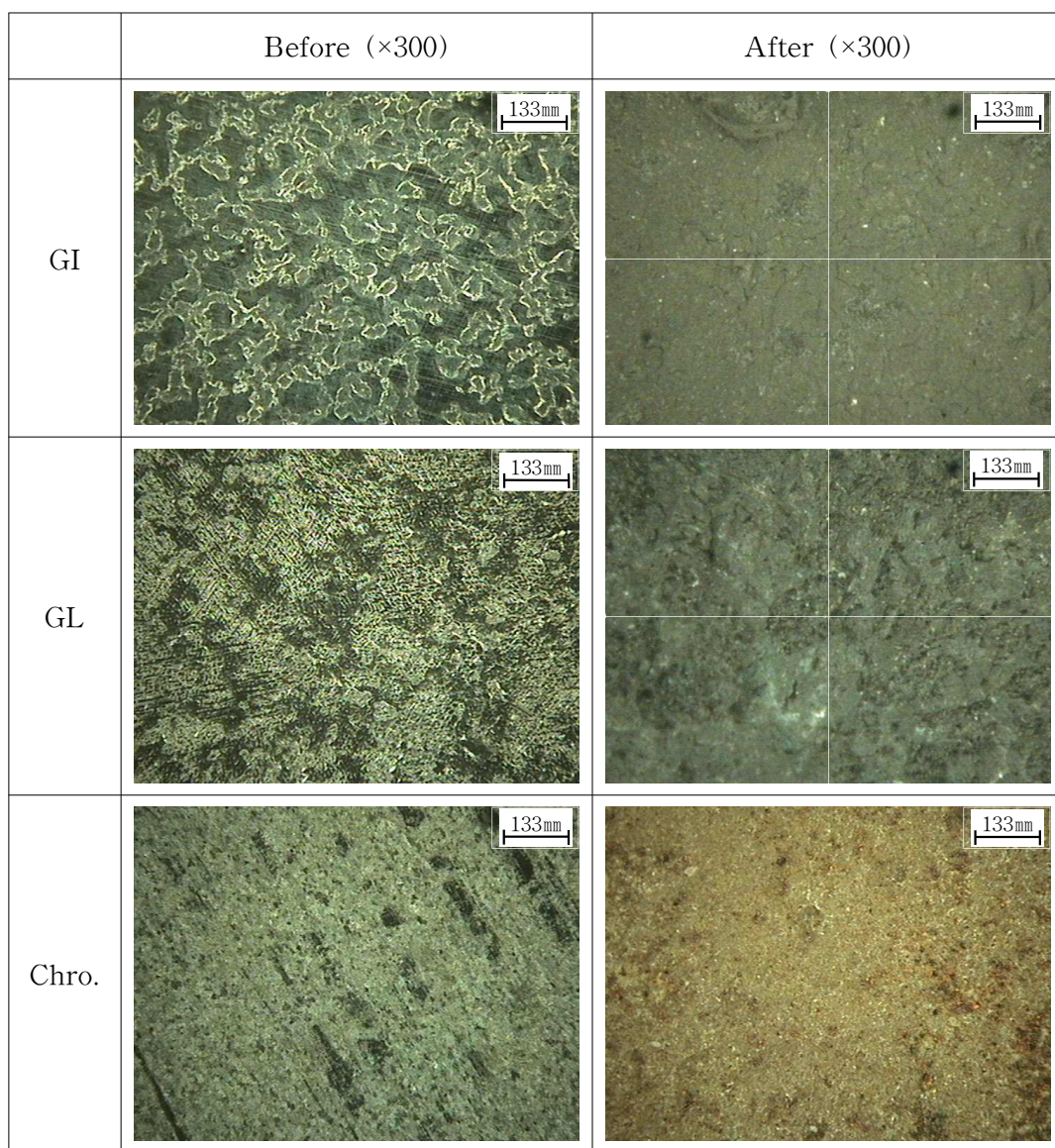


Photo. 3.3 Variation of surface morphology by image microscope after polarization measurement in 1% H_2SO_4 solution.

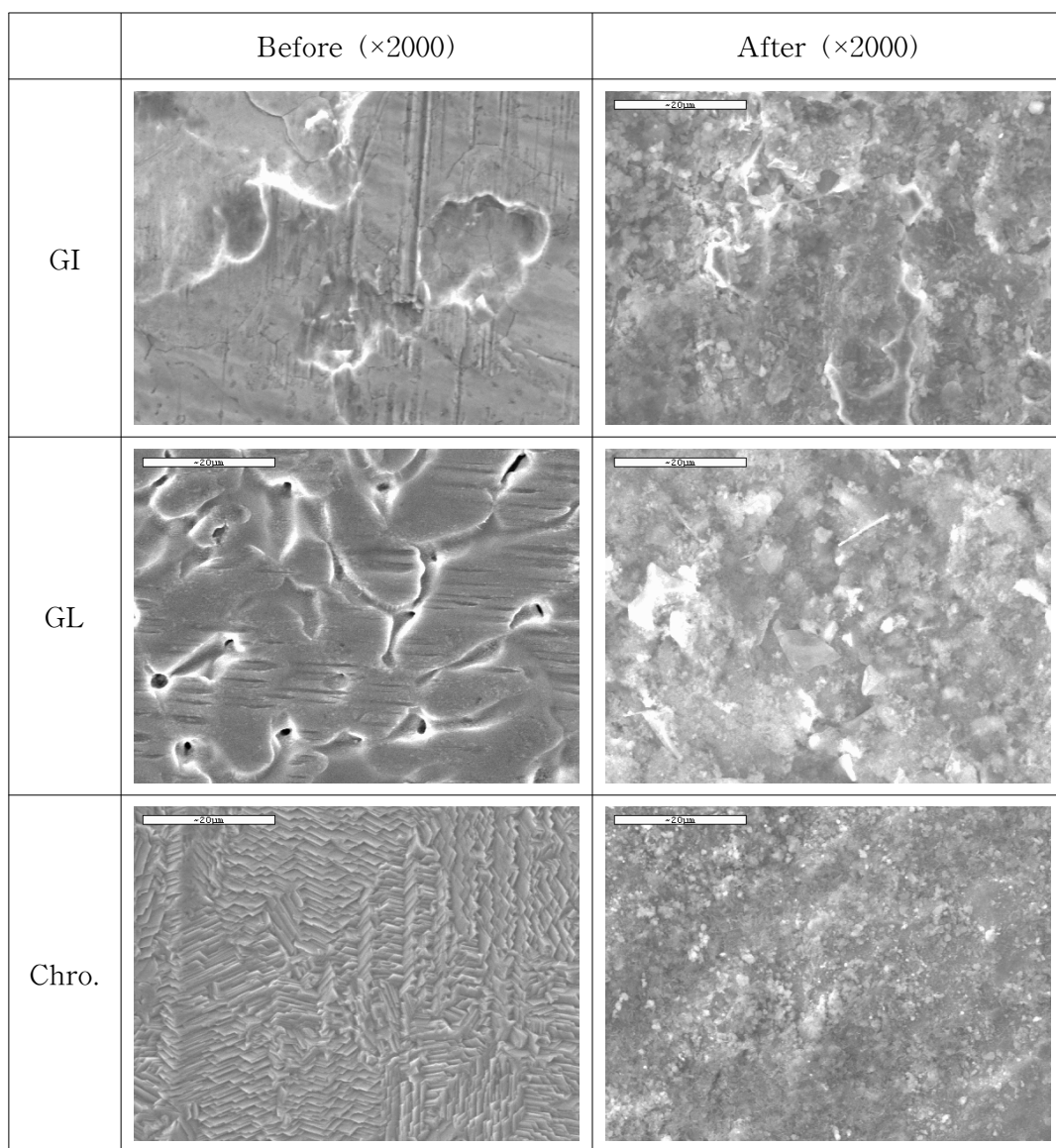


Photo. 3.4 Variation of surface morphology by SEM after polarization measurement by SEM in 1% H_2SO_4 solution.

3.3.3 1% NaOH 용액에서의 내식성 비교 고찰

Fig. 3.19는 1% NaOH 용액에서의 부식전위 변화를 보여주고 있다.

1% NaOH 용액에서는 Chro.의 부식전위 값이 귀하게 나타났고 GL의 부식전위가 비한 값을 나타내고 있다.

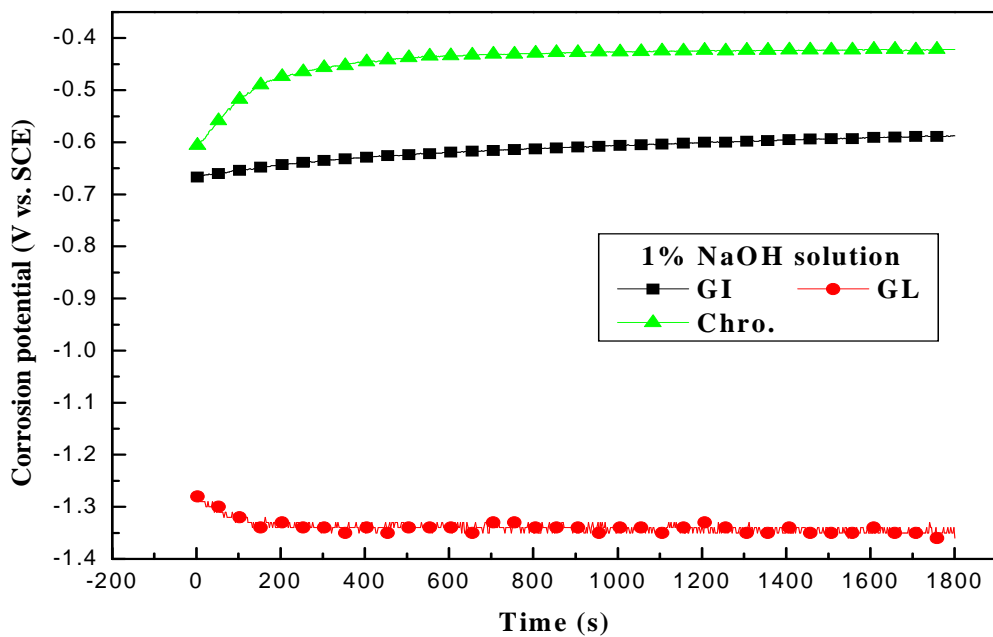


Fig. 3.19 Variation of corrosion potential in 1% NaOH solution.

Fig. 3.20은 1% NaOH 용액에서의 분극곡선을 보여주고 있다.

1% NaOH 용액에서의 부동태 전류밀도와 확산한계 전류밀도는 Chro.가 가장 적었으며 GL의 부동태 전류밀도와 확산한계 전류밀도의 값이 가장 크게 나타났다. 그리고 GL의 도금욕 조성은 약 55%Al-Zn으로 Al의 함유량이 높다. 또한 Al은 산성 분위기 보다 알칼리 분위기에서 부식성이 더 강하므로 활성태 영역이 나타나는 전위가 중성 용액과 산성 용액보다 현저히 낮아진 것으로 사료된다.

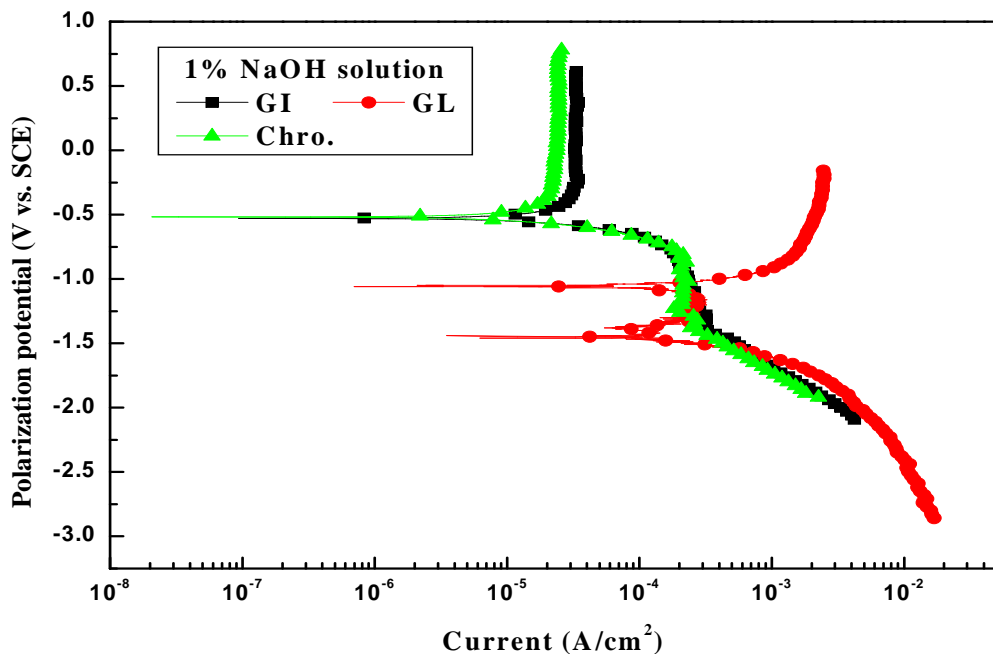


Fig. 3.20 Anode and cathode polarization curves in 1% NaOH solution.

Fig. 3.21, Fig. 3.22, Fig. 3.23는 1% NaOH 용액에서 GI, GL, Chro. 시험편의 사이클릭 볼타모 그래를 나타내고 있다.

GI 시험편의 경우에는 15번째 사이클릭 볼타모그램에서는 전류값이 낮아지면서 왼쪽으로 이행하였다가 30번째 사이클릭 볼타모그램에서는 전류값 커지면서 다시 오른쪽으로 이행되어지는 것을 알 수 있다.

GL과 Chor.의 경우에는 사이클 횟수의 증가에 따른 사이클릭 볼타모그램의 이행이 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

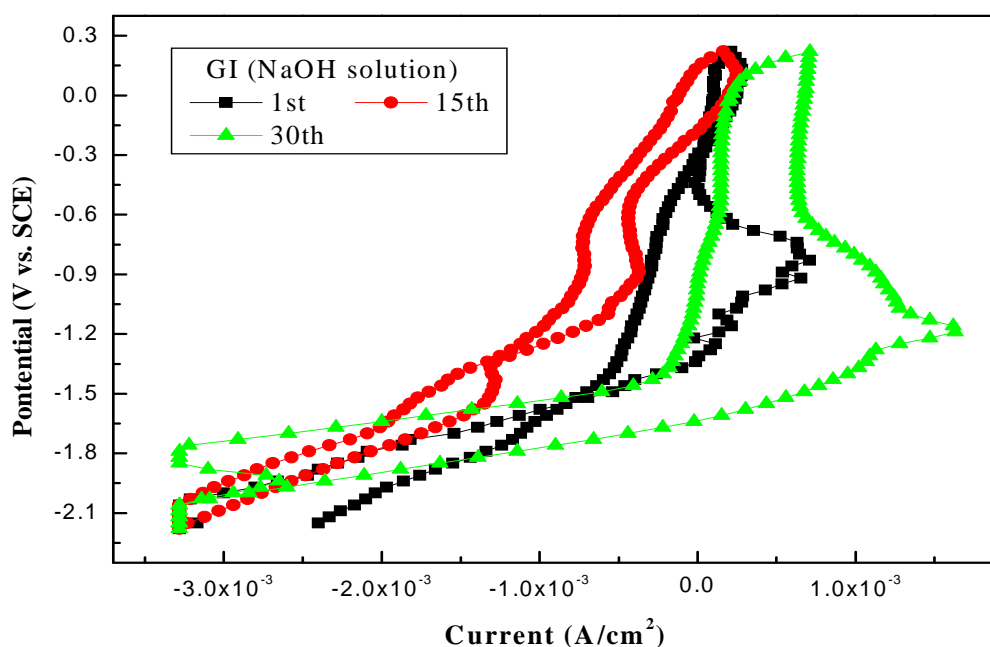


Fig. 3.21 Variation of cyclic voltammogram of GI in 1% NaOH solution.

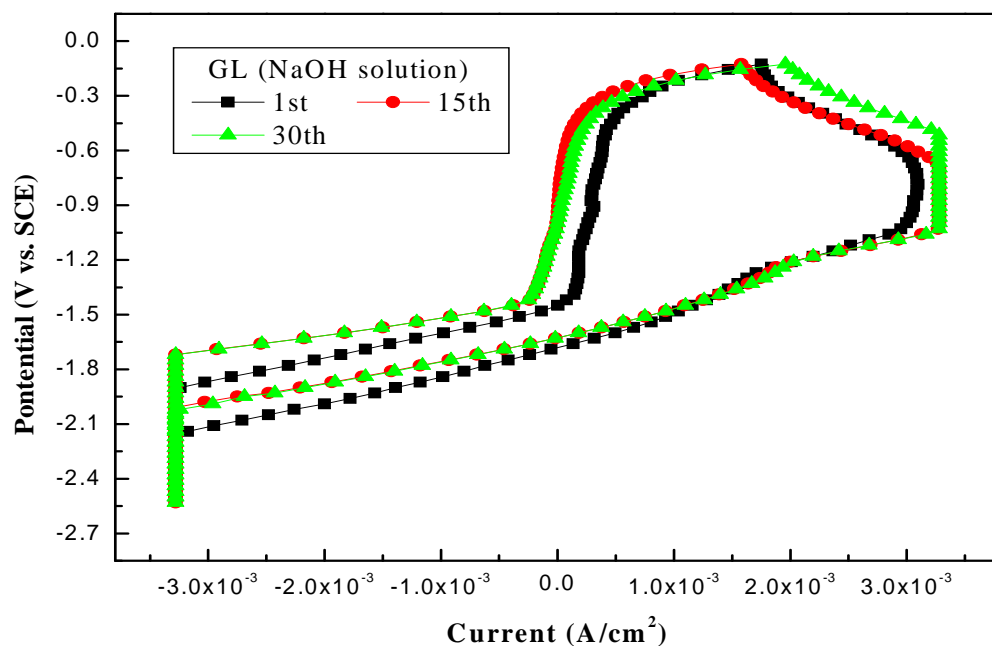


Fig. 3.22 Variation of cyclic voltammogram of GL in 1% NaOH solution.

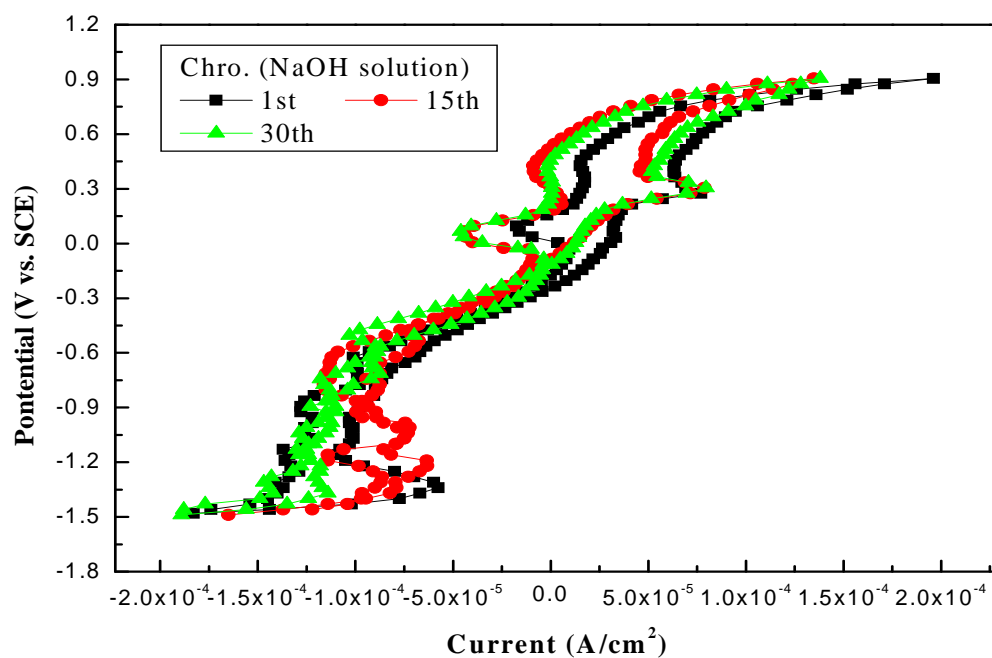


Fig. 3.23 Variation of cyclic voltammogram of Chro. in 1% NaOH solution.

Fig. 3.24, Fig. 3.25, Fig. 3.26은 1, 15, 30번째의 각 사이클에서 GI, GL, Chor. 시험편들의 사이클릭 볼타모그램을 비교한 그래프이다.

GI, GL, Chro. 시험편 모두 사이클 횟수의 증가에 따른 변화가 크게 나타나지 않고 있으며 Chro. 시험편의 경우 기울기가 가장 크고 적은 전류 값을 나타내고 있는 반면 GL 시험편은 높은 전류 값을 나타내고 있다.

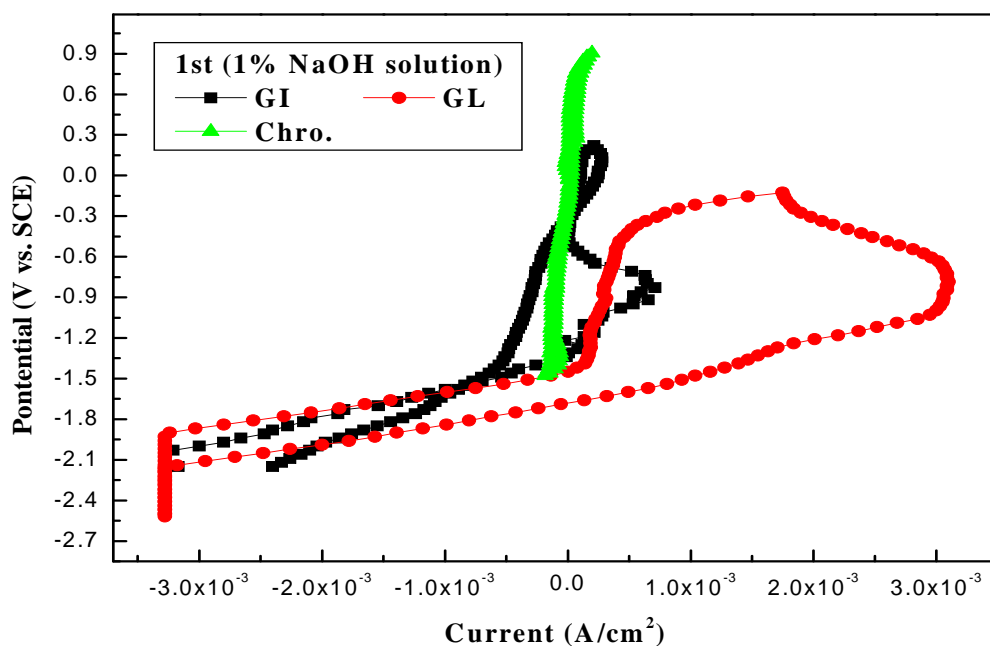


Fig. 3.24 1st cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% NaOH solution.

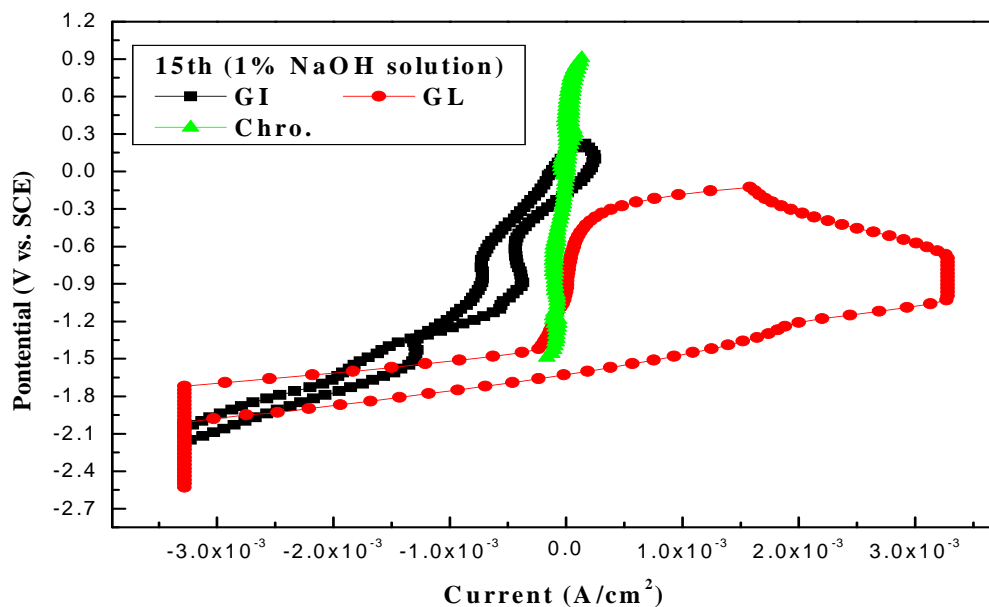


Fig. 3.25 15th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% NaOH solution.

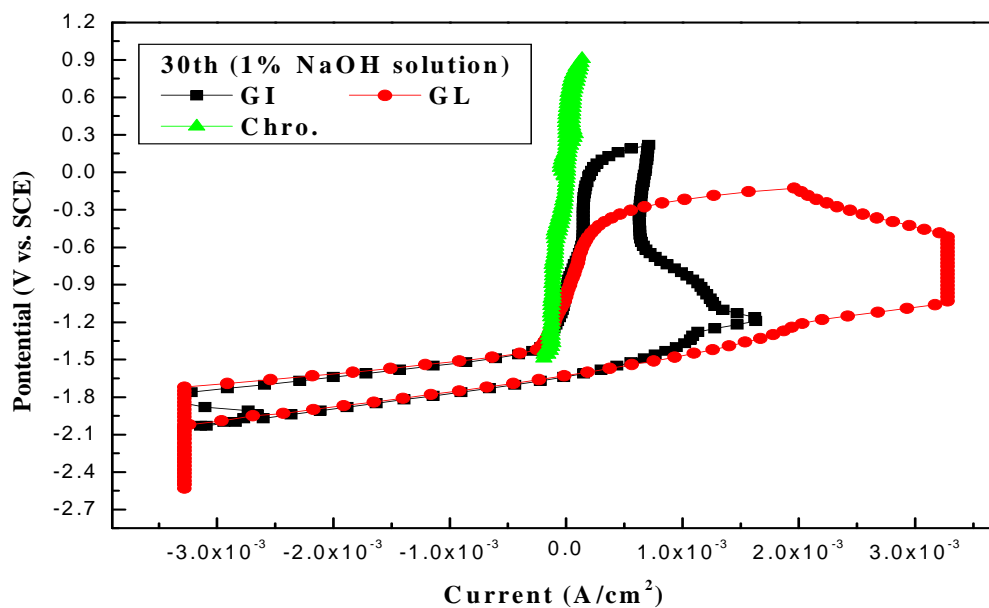


Fig. 3.26 30th cyclic voltammogram of various GI, GL and Chor. in 1% NaOH solution.

Fig. 3.27은 1% NaOH 용액에서의 임피던스를 측정한 그래프이다.

1% NaOH 용액에서는 10mHz에서의 Chro.의 임피던스 값이 가장 크게 나타났으며 GI와 GL의 임피던스 값은 비슷한 값을 나타내었다.

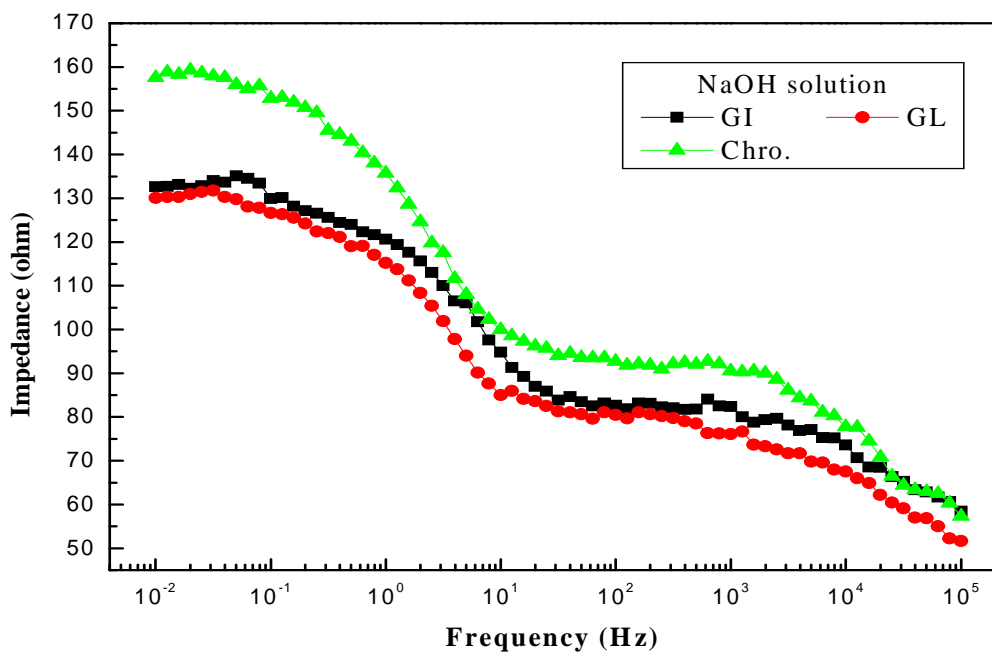


Fig. 3.27 Variation of bode plots of GI, GL and Chor. impedance in 1% NaOH solution.

Photo. 3.5는 1% NaOH 용액에서의 분극 실험 전, 후 사진을 보여주고 있다.

GI의 분극 실험 후 사진을 보면 Zn 부화 수지상 조직 위로 산화 피막이 형성되어 있는 것을 알 수 있으며 해수에서의 GI 표면 사진보다 Zn 부화 수지상이 더 뚜렷이 나타나는 것을 알 수 있었다. 즉 해수에서 보다 산화 피막이 덜 생성되었다는 것을 알 수 있었다.

GL의 분극 실험 후 사진에서는 Al-rich 층에서의 산화 피막에 의해 수지상정 많이 보이지 않으며 Zn-rich 층의 산화 피막 형성은 Al-rich 층보다 덜 생성된 것을 알 수 있다.

Chro.의 분극 실험 후 사진을 보면 표면에 얇은 산화 피막이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

Photo. 3.6는 SEM으로 1% NaOH 용액에서 분극 실험한 시험편의 실험 전, 후의 표면 상태를 보여주고 있다.

GI의 경우 분극 측정 후의 SEM 사진에서는 부화 수지상과 주변에 약간의 산화 피막이 생성되어 있고 아주 작은 피팅이 생긴 것을 알 수 있다.

GL에서는 분극 측정 후 SEM 사진을 보면 산화 피막에 의해 미세 수지상정 사이가 덮여져 가는 것을 볼 수가 있으므로 얇은 산화 피막의 형성이 있어졌다고 사료된다.

Chro. 에서 분극 측정 후의 SEM 사진을 보면 산화 피막에 의해 미세 균열이 해수 용액에서 보다 많이 덮여 있지만 그래도 분극 측정 전의 형상이 조금 남아 있는 것을 알 수 있다.

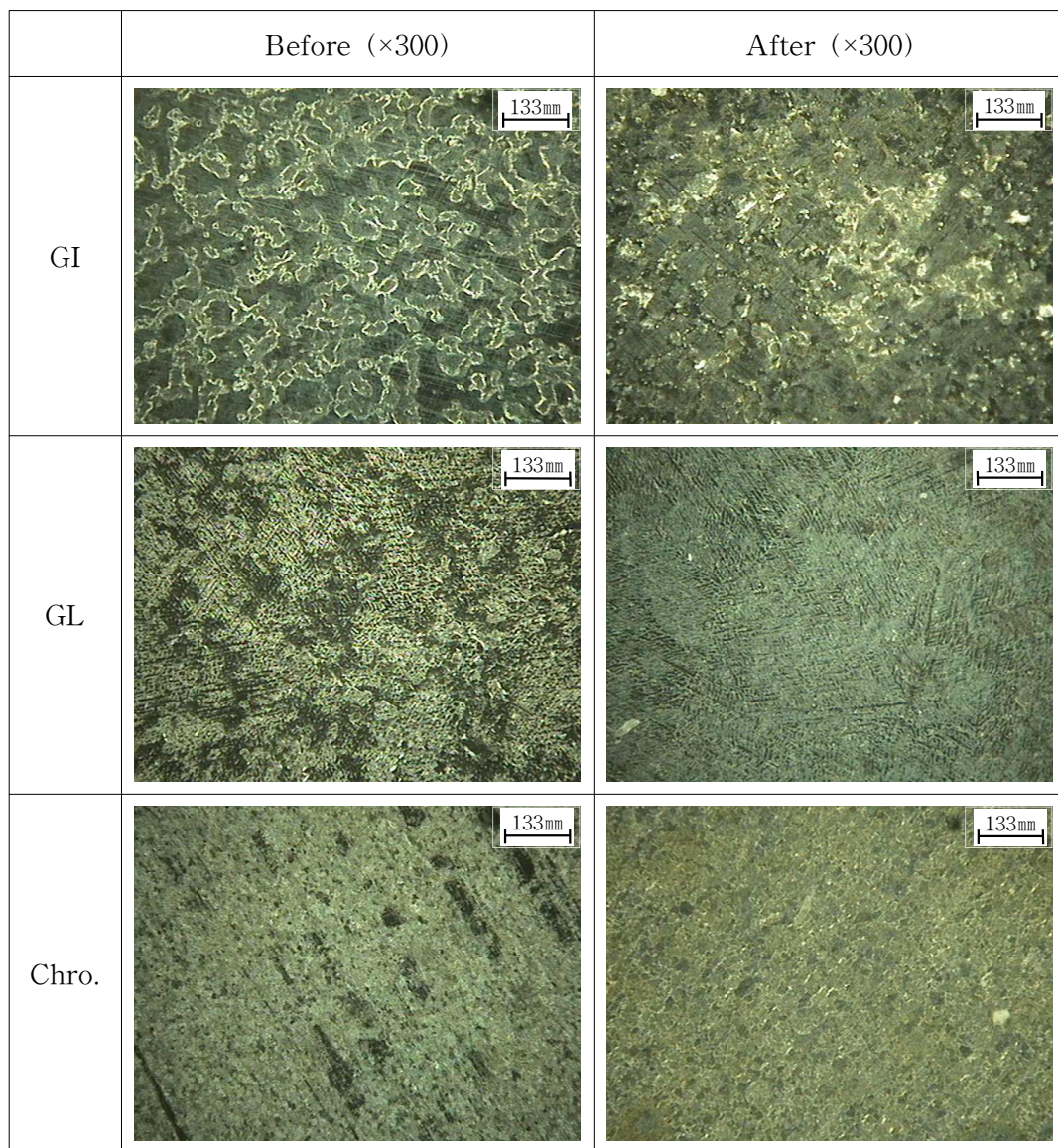


Photo. 3.5 Variation of surface morphology by image microscope after polarization measurement in 1% NaOH solution.

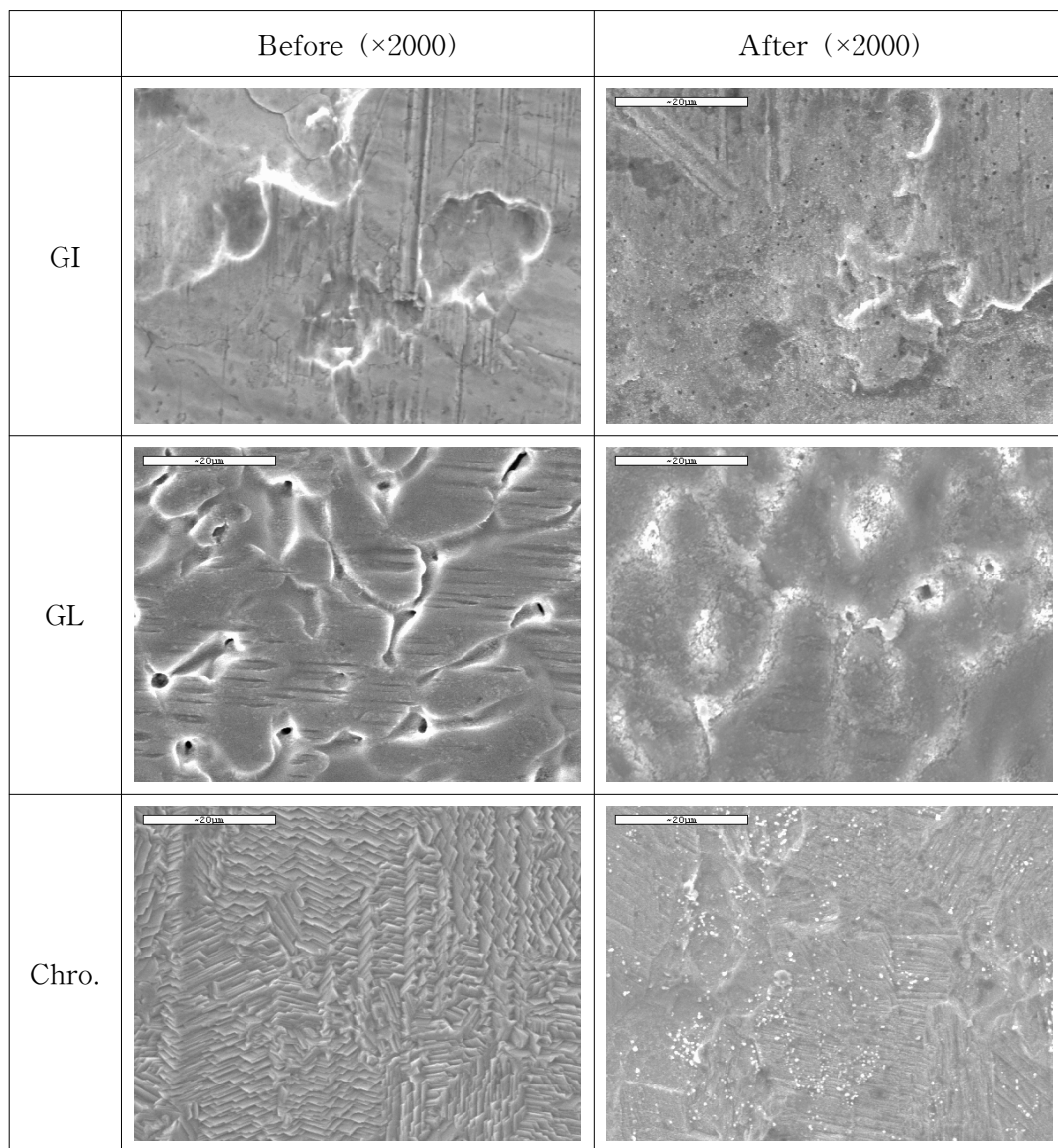


Photo. 3.6 Variation of surface morphology by SEM after polarization measurement in 1% NaOH solution.

Table 3.2는 지금까지 해수 용액, 1% H₂SO₄ 용액, 1% NaOH 용액에서의 부식 전위와 분극곡선에서 구한 부식전류 밀도 값을 보여주고 있다.

Fig. 3.28은 Table 3.2의 부식전류밀도 값을 그래프로 그린 것이다.

Fig. 3.28을 보면 해수 용액에서는 GI, CL, Chro.시험편 모두 부식전류밀도가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있고 1% H₂SO₄ 용액에서는 시험편 모두 부식전류밀도가 해수 용액에 비해서 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

이것은 Photo. 3.1에서 Photo. 3.6까지 영상현미경과 SEM 사진으로 시험편 부식 표면 사진을 비교하였을 때와 같은 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

그리고 GL의 경우 해수 용액에서는 부식전류 밀도 값이 작지만 1% NaOH 용액에서는 오히려 부식전류 밀도 값이 커지는 경향을 알 수 있다. GL은 AL-Zn합금으로 용융도금 함에 따라 알칼리에 부식성이 강한 80% Al-rich 층이 상부 표면에 생성되어 부식전류밀도 값이 커지는 것으로 사료된다. 그러나 GI의 경우에는 알칼리 용액에서의 부식전류밀도가 해수 용액보다 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이것은 Zn이 알칼리 용액에서 Al보다 내식성이 우수한 것에 기인한 것으로 사료된다.

Table 3.2 The data of corrosion potential and corrosion current density obtained from polarization curve.

	E _{cor}			i _{cor}		
	Sea water	1% H ₂ SO ₄	1% NaOH	Sea water	1% H ₂ SO ₄	1% NaOH
GI	-1.422V	-1.012V	-0.529V	78.59 μA/cm ²	7.869 mA/cm ²	40.77 μA/cm ²
GL	-1.126V	-1.044V	-1.052V	9.631 μA/cm ²	2.370 mA/cm ²	627.9 μA/cm ²
Chro.	-1.127V	-1.039V	-0.518V	9.933 μA/cm ²	1.775 mA/cm ²	24.37 μA/cm ²

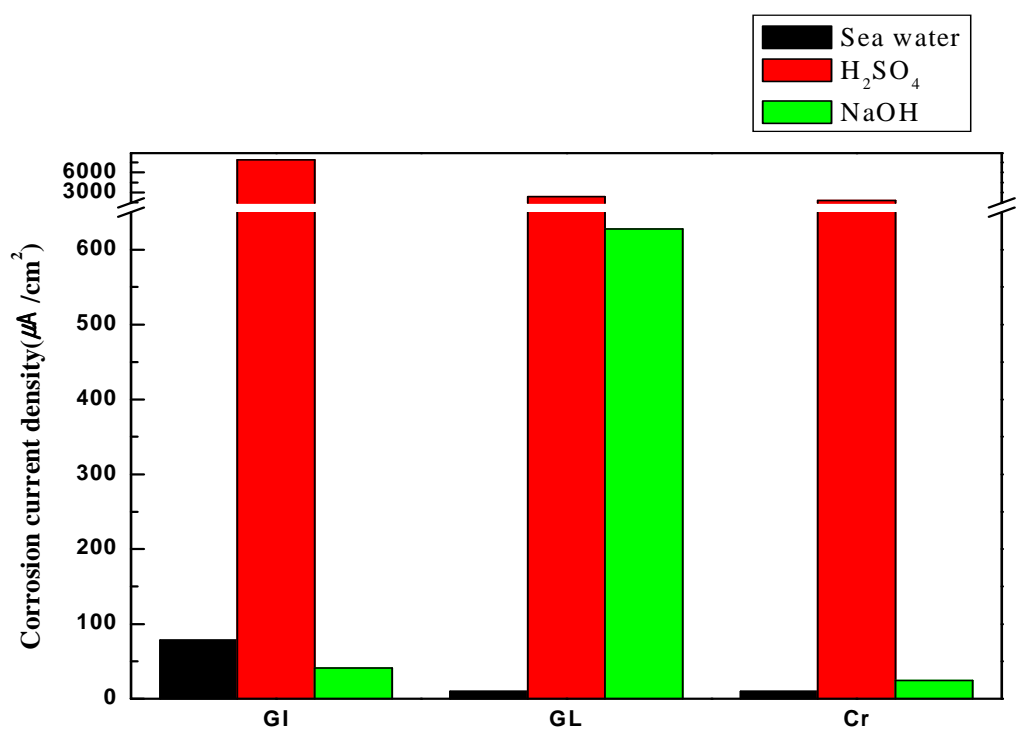


Fig. 3.28 Variation of corrosion current densities between three of materials in various solution.

4. 결 론

지금까지 GI, GL, Chro. 등 세 종류의 시험편을 해수용액, 1% H_2SO_4 용액 및 1% NaOH 용액 세 종류의 전해질에서 부식전위 변화, 분극곡선측정, 사이클릭 볼타모그램 측정, 임피던스 및 표면사진을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 해수 용액에서는 갈바륨 강판과 크로메이트 처리한 강판이 용융아연도금 강판보다 내식성이 양호하였다.
2. 1% H_2SO_4 (산성) 용액에서는 크로메이트 처리한 강판이 내식성이 가장 양호하였으며, 용융아연도금 강판의 내식성이 가장 좋지 않았다.
3. 1% NaOH (알카리) 용액에서도 역시 크로메이트 처리한 강판의 내식성이 가장 우수하였으며, 갈바륨 강판이 용융아연도금 강판보다 내식성이 좋지 않았다.
4. 결과적으로 용융아연도금 강판에 크로메이트 처리를 함으로써 산성, 중성 및 알카리성 용액에서 내식성이 현저하게 향상되는 것을 알 수 있었다.
5. 갈바륨 강판은 산성과 중성 용액에서는 용융아연도금 강판에 비해서 내식성이 향상되었으나 알카리성 용액에서는 해수 용액보다 오히려 내식성이 떨어지는 경향을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) R. Baborian, ASTM STANDARIZATION NEWS, OCT, pp. 28 (1998)
- 2) 澤田徳秋, 陰極防食と防食技術, pp. 34 (1985)
- 3) 蜂谷實, "防蝕技術", pp. 34 (1985)
- 4) 笠原 明, "材料と環境", Vol. 43, pp. 580 (1994)
- 5) D. H. Kroon, "Material Performance", pp. 33, 1126 (1994)
- 6) W. Baptista & G. Pimenta, "Material Performance", pp. 29~34 (1995)
- 7) R. N. Parkins & A. J. Mark Worth & J. H. Nolbrook, "Corrosion", pp. 44 (1988)
- 8) 重野集太, 清原宗遠, 倉成喬, "防蝕技術", Vol. 9, pp. 2 (1982)
- 9) R. Johonsen & E. Bardal, Corrosion, pp. 41, 296 (1985)
- 10) K. Nisancioglu, P. O. Gantland, T. Dahe & E. Sander, Corrosion, Vol. 12, pp. 43, 710 (1987)
- 11) J. Newman & J. E. Soc, Corrosion and Prevention, pp. 138 (1991)
- 12) D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Co. pp. 39~166 (1992)
- 13) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Co. pp. 445~502 (1986)
- 14) 문경만, 알기 쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사, pp. 63~184 (1999)
- 15) 米山 宏, "電氣化學", 大日本國書, p.86~121 (1985)
- 16) M. Pourbaix, Lectures on Electrochemical Corrosion, NACE International, pp. 7~182 (1995)
- 17) 박준규, 방식 및 표면처리, 세진사, p.295~296 (1988)
- 18) powone, 용융아연도금 강판이란?, <http://blog.naver.com/powone/120025376796> (2006)
- 19) R. S. Treseder, ed., Corrosion Engineers Reference Book. NACE. pp. 71 (1980)

- 20) A. J. Stavros, Metals Handbook, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, Vol. 13, pp. 436 (1987)
- 21) Korea Institute Construction of Anticorrosive Technology, Corrosion and Corrosion Control, pp. 28~30, (1998)
- 22) 박준규, 방식 및 표면처리, 세진사, p.316~317 (1988)
- 23) powone, 갈바륨, 갈바 강판이란?, <http://blog.naver.com/powone/120025375958> (2006)